

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Guy LE BORGNE

Étude cristallographique de dérivés polynucléaires du fer carbonyle et
de dérivés mononucléaires du chrome tricarbonyle.

Soutenue le 14 Février 1976 devant la Commission d'Examen

MM. R. DABARD

R POILBLANC

J. RIESS

J. LUCAS

D. GRANDJEAN

Président

Examineurs

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 221
N° DE SÉRIE : 134

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Guy LE BORGNE

Étude cristallochimique de dérivés polynucléaires du fer carbonyle et
de dérivés mononucléaires du chrome tricarbonyle.

Soutenue le 14 Février 1976 devant la Commission d'Examen

MM. R. DABARD

R POILBLANC

J. RIESS

J. LUCAS

D. GRANDJEAN

Président

Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A Vonette,

A Loïc, Yvon et Pierrick.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallochimie de l'U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière", sous la direction de Monsieur le Professeur D. GRANDJEAN. Je lui exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et initié à la cristallographie, ainsi que pour son aide précieuse et constante tout au long de ce travail.

Monsieur le Professeur R. DABARD, Président de l'Université de Rennes, me fait l'honneur d'accepter de présider le Jury. Je lui en suis profondément reconnaissant. Je le remercie, en outre, pour ses conseils et pour l'excellent accueil qu'il m'a toujours réservé dans son Laboratoire lors des stages que j'y ai effectués pour la synthèse des composés.

Monsieur le Professeur J. LUCAS s'est intéressé à ce travail et a accepté de participer au Jury ; je l'en remercie sincèrement.

Monsieur R. POILBLANC, Professeur à l'Université de Toulouse, et Monsieur J. RIESS, Professeur à l'Université de Nice, me font l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je les prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je voudrais exprimer ma profonde sympathie et mes remerciements à tous les camarades du Laboratoire qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont aidé dans mon travail, et tout particulièrement à Monsieur J.Y. LE MAROUILLE pour son aide précieuse en programmation. Je remercie également les chercheurs du Laboratoire de Chimie des Organométalliques auprès de qui j'ai trouvé aide et conseils lors de mes séjours dans leur Laboratoire.

Je remercie enfin le personnel technique, Monsieur L. HUBERT et Madame B. GAUTIER, qui ont contribué à la réalisation pratique de ce mémoire.

- SOMMAIRE -

	Page
INTRODUCTION -	1
METHODES ET TECHNIQUES UTILISEES -	4
I. - Techniques cristallographiques ...	4
II. - Méthodes de synthèse et de caractérisation des composés	6
BIBLIOGRAPHIE -	12

PREMIERE PARTIE

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES POLYNUCLEAIRES DU FER CARBONYLE.

INTRODUCTION -	13
CHAPITRE I - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$	16
Publication Acta Cryst. (1973), B29, 1040.	
CHAPITRE II - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$	23
Publication J. Organometal. Chem. (1975), 92, 381.	
CHAPITRE III - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$	35

I. - Introduction	35
II. - Partie expérimentale	36
III. - Détermination et affinement de la structure	38
IV. - Description de la structure et discussion	40
BIBLIOGRAPHIE -	50
CHAPITRE IV - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$	52
I. - Introduction	52
II. - Préparation et hypothèse de struc- ture	53
III. - Partie expérimentale	54
IV. - Détermination et affinement de la structure	55
V. - Description de la structure et discussion	60
BIBLIOGRAPHIE -	70
CHAPITRE V - CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES ET NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPLEXES DU FER CARBONYLE A LIAISON METAL-METAL DOUBLEMENT PONTEE	71
I. - Introduction	71
II. - Rappel des principaux résultats rela- tifs aux composés étudiés	72
III. - Dérivés du fer carbonyle à liaison métal-métal doublement pontée (rappel bibliographique)	74
IV. - Discussion	78
1.- Caractéristiques structurales .	79
2.- Interprétation des variations de la liaison M-M et description de cette liaison	81

3.- Etude des courbes de corrélation - Conclusions	94
BIBLIOGRAPHIE -	98

DEUXIEME PARTIE

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES MONONUCLEAIRES DU CHROME TRICARBONYLE

INTRODUCTION -	100
CHAPITRE I - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICAR- BONYLE EXO	104
I. - Partie expérimentale	104
II. - Détermination et affinement de la structure	105
III. - Description de la structure	109
CHAPITRE II - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICAR- BONYLE ENDO	119
I. - Partie expérimentale	119
II. - Détermination et affinement de la structure	120
III. - Description de la structure	123
CHAPITRE III - DISCUSSION DES RESULTATS STRUCTURAUX OBTENUS POUR LES DEUX ISOMERES DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICARBO- NYLE	134
I. - Mécanisme de réduction des cétones cycliques en alcools	135

II. - Etude comparative des structures des deux isomères	139
1.- Le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et ses interactions avec les substituants	139
2.- Le ligande organique	141
BIBLIOGRAPHIE -	146
CONCLUSION -	148

N.B. - La bibliographie est donnée séparément dans chaque chapitre de la première partie ; par contre, pour la deuxième partie, toutes les références sont regroupées à la fin du chapitre III.

- INTRODUCTION -

L'étude des dérivés organométalliques des éléments de transition suscite depuis de nombreuses années un intérêt croissant, et tout particulièrement celle de dérivés binucléaires (ou polynucléaires) à liaison métal-métal, tant au point de vue de leur synthèse que de leur étude physico-chimique ; l'un des éléments d'information fondamentaux est évidemment la connaissance des structures cristallines et moléculaires de ces composés.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés plus spécialement à des dérivés du fer carbonyle à liaison métal-métal doublement pontée par des atomes tels que le soufre et l'azote, pour lesquels de nombreuses structures ont déjà été déterminées, mais exclusivement dans le cas de ponts symétriques (par deux ligandes identiques). Nous avons donc synthé-

tisé et déterminé les structures de dérivés à ponts mixtes (c'est-à-dire avec deux ligandes ponteurs de nature différente), dans le but d'étudier et d'interpréter, pour l'ensemble de ces composés, leur géométrie caractéristique et les variations observées dans la longueur de la liaison métal-métal.

La première partie de ce mémoire rend compte de ce travail (après un chapitre préliminaire consacré aux méthodes expérimentales, tant en ce qui concerne l'étude cristallographique que la synthèse et la caractérisation des composés). Les quatre premiers chapitres décrivent les structures cristallines et moléculaires des dérivés étudiés. Un cinquième chapitre est consacré à l'étude comparative de ces résultats et de ceux des structures de même type relevées dans la littérature, essentiellement axée sur les caractéristiques géométriques du motif formé par les atomes métalliques et les ligandes ponteurs, et sur la nature de la liaison métal-métal.

La seconde partie de notre mémoire est consacrée à l'étude de dérivés nettement différents (bien qu'également du domaine de la chimie organométallique des éléments de transition). Ce sont des dérivés mononucléaires du chrome tricarbonyle, où le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est greffé sur des ligandes indanols portant des substituants R en α de la fonction alcool, ces substituants étant situés soit en endo, soit en exo du trépied. Ces dérivés, ainsi que les cétones à partir desquelles on les obtient par réduction, ont été préparés au Laboratoire de Chimie des Organométalliques de Rennes par Caro et Jaouen, et étudiés par ces auteurs au point de vue stéréochimique et cinétique.

La détermination des structures cristallines et moléculaires, jusqu'alors inconnues pour tous ces composés, que nous avons entreprise

dans le cadre plus général d'études menées au Laboratoire sur des complexes du chrome (0), avait aussi pour but d'apporter des éléments d'information nécessaires pour confirmer certaines interprétations, proposées par Caro et Jaouen, quant au mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools (problème important et controversé de la Chimie Organique).

Nous rendons compte dans les deux premiers chapitres de la détermination des structures cristallines et moléculaires de deux de ces dérivés, isomères, les méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyl exo et endo. Un troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats structuraux, en liaison avec les interprétations proposées pour le mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools.

- METHODES ET TECHNIQUES UTILISEES -

I. - TECHNIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

1.- Détermination des mailles élémentaires et des groupes spatiaux.

Les paramètres cristallins ont été déterminés approximativement sur chambres de Weissenberg et de précession. Ils ont été affinés ultérieurement à partir des angles θ mesurés lors des enregistrements sur diffractomètre automatique. Les systèmes cristallins ont été obtenus par la méthode de Laue. Les groupes spatiaux ont été déduits des extinctions systématiques relevées sur les clichés de Weissenberg et de précession.

2.- Enregistrement des intensités diffractées.

Les intensités diffractées par un monocristal ont été mesurées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD-3 pour deux des structures, et NONIUS CAD-4 pour les quatre autres. Les caractéristiques de chaque enregistrement seront données dans les chapitres correspondants. Pour tous les enregistrements, un contrôle de la stabilité des mesures a été fait au moyen de la mesure répétée périodiquement des intensités de trois réflexions choisies comme références. D'autres réflexions servent de contrôle de positionnement dans le cas du CAD-4.

3.- Traitement des données.

Les intensités diffractées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été faites uniquement lorsque le monocristal était assimilable à une sphère. Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées après rejet de celles pour lesquelles $\sigma(I)/I > k$, le seuil de rejet k étant en général égal à 1. Tous ces traitements sont effectués dans le programme MAXE [1], qui permet également le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

4.- Résolution et affinement des structures.

Les structures ont été résolues soit par la méthode de l'atome lourd, après exploitation de la fonction de Patterson, soit par utilisation des méthodes directes à l'aide du programme MULTAN [2], et parfois par utilisation combinée de ces deux méthodes.

Les positions approchées de tous les atomes ayant ainsi été déterminées, l'affinement de leurs coordonnées fractionnaires et des

facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes a été réalisé par une méthode de moindres carrés minimisant la fonction $\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2$, à l'aide d'un programme dérivé du programme SFLS-5 [3]. K est la constante d'échelle et ω le facteur de pondération. Pour la plupart des structures, nous avons utilisé le schéma de pondération de Ibers, basé sur les statistiques de comptage [4] [5]. Pour une des structures, le schéma de pondération de Hughes [6] a donné de meilleurs résultats.

Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés d'après la relation : $f_{oj} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ [7] [8], avec les constantes A, B, C, a, b tabulées par Moore [9]. Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes les plus lourds, avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ tabulés dans "International Tables for X-ray Crystallography" [10].

Pour toutes les structures, le facteur résiduel final est défini par la relation $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ et le facteur pondéré par $R'' = \left[\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2 \right]^{1/2}$.

II. - METHODES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTERISATION DES COMPOSÉS

1.- Synthèse des composés.

Nous ne décrivons que la synthèse des trois composés que nous avons nous-mêmes effectuée. Pour deux d'entre eux, nous avons repris la préparation décrite dans la littérature. Pour le troisième, une méthode inspirée de la précédente a conduit à la synthèse d'un composé original.

a) Réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec le dithiényl-2,2' et
l'o-aminothiophénol.

Nous avons repris la méthode de préparation décrite par Manuel et Meyer [11]. La manipulation se fait en solution dans le cyclohexane, sous courant d'azote, en chauffant le mélange réactionnel à ébullition pendant une heure dans le cas de l'o-aminothiophénol, et 21 heures dans le cas du dithiényl-2,2'. Les différents produits formés sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine par un mélange pentane-dichlorométhane. Les produits recherchés ont été obtenus par recristallisation lente dans le pentane. Avec l'o-aminothiophénol, on obtient des cristaux rouges de point de fusion = 109° ; avec le dithiényl-2,2', de fines aiguilles rouge-brun, de point de fusion = $136-137^\circ$. Dans les deux cas, les rendements sont extrêmement faibles.

b) Réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec la 2-mercaptopyridine.

Pour cette préparation, effectuée en collaboration avec R. Dabard, nous nous sommes inspirés du mode opératoire précédent. Dans un premier essai, nous avons fait réagir 1,9 g de $\text{o-C}_5\text{H}_4\text{NSH}$ et 6 g de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, en solution dans le cyclohexane (80 cm^3), et chauffé pendant deux heures à ébullition sous courant d'azote. Dans un deuxième essai, nous avons augmenté les quantités de produit, et chauffé pendant six heures. Après filtration, nous avons chromatographié le liquide rouge-vif obtenu, sur colonne de silice, avec un mélange de pentane et de dichlorométhane en quantité croissante. Le produit dont nous avons par la suite déterminé la structure a été obtenu par élution au dichlorométhane pratiquement pur. Les produits de tête de la chromatographie n'ont pas pu être obtenus à l'état cristal-

lin et caractérisés. Les cristaux du produit, obtenus par recristallisation lente dans le dichlorométhane, sont de couleur rouge-brun. Le point de fusion est d'environ 154°C (décomposition). Dans cette manipulation également, le rendement est extrêmement faible, et les séparations assez délicates. De plus, des décompositions se produisent certainement lors de la chromatographie et lors des manipulations en solution.

2.- Caractérisation des composés.

a) Produits des réactions de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec le dithiényl-2,2'
et l'o-aminothiophénol.

Les formules chimiques ont été déterminées à partir des résultats de la micro-analyse effectuée sur C, H et N. Les formules brutes sont respectivement $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Fe}_2$ pour le premier composé, et $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_6\text{NSFe}_2$ pour le second. Les spectres RMN (avec CDCl_3 comme solvant) et Infra-Rouge (avec le cyclohexane ou CS_2 comme solvant) ont été enregistrés et leurs résultats comparés à ceux donnés par Manuel et Meyer [11]. Les spectres Infra-Rouge sont utilisés essentiellement pour l'identification des bandes CO vers 2000cm^{-1} .

b) Produit de la réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec la 2-mercapto-
pyridine.

Les résultats de la micro-analyse sont en accord avec la formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_6\text{NSFe}_2$ (ou avec la formule double $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4$ donnée par la spectrographie de masse)

- pourcentages calculés : C = 33,88 ; H = 1,03 ; N = 3,59.

- pourcentages trouvés : C = 33,85 ; H = 1,01 ; N = 3,38.

Le spectre RMN de ce produit (avec CDCl_3 comme solvant) est relativement complexe, et son interprétation n'a pas donné de résultats intéressants quant à la structure. Le spectre Infra-Rouge (solution dans CS_2) présente quatre bandes intenses (2040 , 2027 , 2017 et 1999 cm^{-1}) et deux autres très faibles (épaulements vers 1985 et 2013 cm^{-1}) caractéristiques des CO terminaux, et aucune bande dans la région des CO ponteurs, vers $1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. D'autres bandes existent sur le spectre, mais nous n'avons pas cherché à les identifier, notre but étant surtout la mise en évidence des bandes CO.

La spectrographie de masse de ce composé, effectuée sur un spectromètre VARIAN MAT 311, avec un potentiel d'ionisation de 70 eV , nous a fourni des renseignements intéressants. Le spectre* permet notamment d'attribuer à l'ion moléculaire la formule tétramétallique $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4^+$ ($m/e = 780$). Cet ion moléculaire étant très faible, la masse moléculaire a été déterminée à partir de l'ion $[\text{M}-3 \text{ CO}]^+$ à $m/e = 696$. Comme dans la plupart des dérivés du fer carbonyle, la fragmentation initiale est caractérisée par le départ successif des douze fragments CO, pour conduire à l'ion $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4^+$ ($m/e = 444$). On observe également des ions de formule $\text{C}_5\text{H}_4\text{NSFe}_2^+$ ($m/e = 222$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{NS}^+$ ($m/e = 111$) et $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$ ($m/e = 78$). Tout ceci est parfaitement en accord avec la structure du composé obtenue par analyse cristallographique (cf chapitre II). Par contre, les deux pics les plus intenses du spectre, à $m/e = 156$ et $m/e = 187$, correspondent aux ions $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$ et $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{S}^+$. Nous pensons que ces formules sont attribuables à la 2,2'-bipyridine et à son dérivé monosulfuré. Or la structure du complexe ne contient pas le ligande 2,2'-bipyridine, mais deux noyaux pyridiniques distincts et liés de façon différente à des groupements $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. La présence de ces pics intenses à $m/e = 156$ et $m/e = 187$ sur le spectre de masse pourrait provenir d'une recombinaison des fragments de la struc-

* Voir figure 1.

ture, avec formation de 2,2'-bipyridine sous les conditions expérimentales particulières du spectromètre.

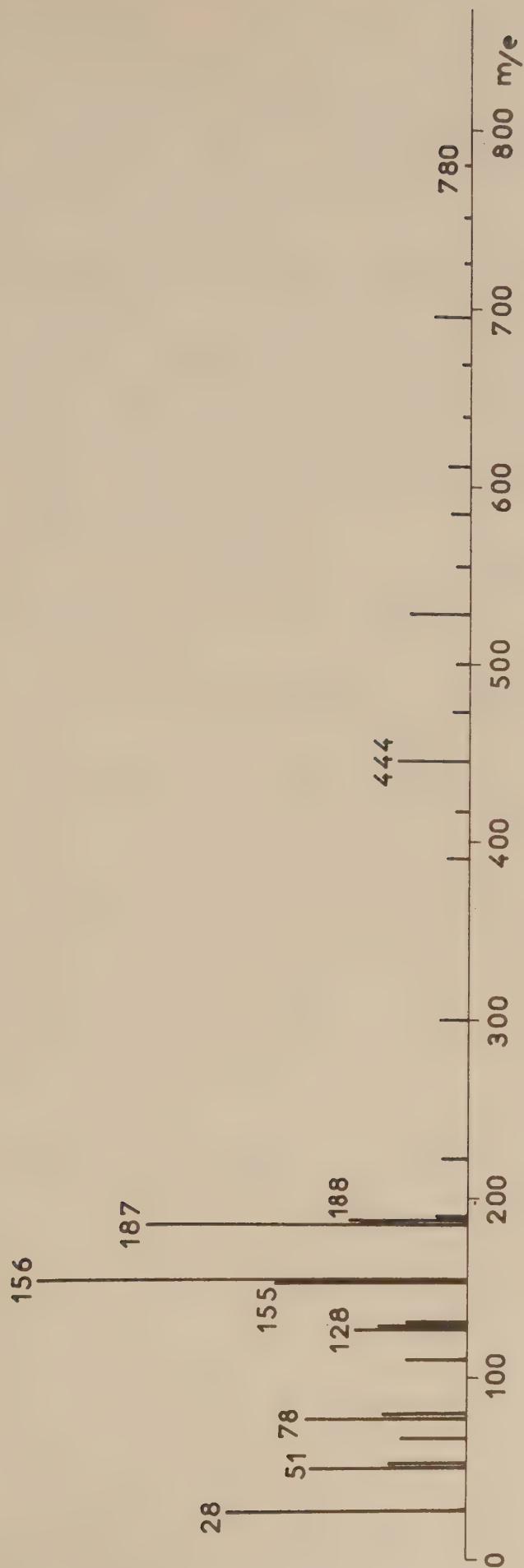


Fig. 1 - Spectre de masse de $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-^{14}S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LE MAROUILLE J.Y., Thèse de 3ème cycle, Rennes, (1972).
- [2] GERMAIN G., MAIN P. et WOOLFSON M.M., Acta Cryst., Sect. A, 27 (1971), 368.
- [3] PREWITT C.T., Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, (1966).
- [4] GRANT D.F., KILLEAN R.C.G. et LAWRENCE J.L., Acta Cryst., 25 (1969), 374.
- [5] KILLEAN R.C.G. et LAWRENCE J.L., Acta Cryst., 25 (1969), 1750.
- [6] HUGHES E.W., J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 1737.
- [7] VAND V., EILAND P.F. et PEPINSKY R., Acta Cryst., 10 (1957), 303.
- [8] FORSYTH J.B. et WELLS M., Acta Cryst., 12 (1959), 412.
- [9] MOORE F.H., Acta Cryst., 16 (1963), 1169.
- [10] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, p. 215, Kynoch Press, Birmingham, (1962).
- [11] MANUEL T.A. et MEYER T.J., Inorg. Chem., 3 (1964), 1049.

1ère PARTIE

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES POLYNUCLEAIRES

DU FER CARBONYLE

- INTRODUCTION -

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude de composés présentant des liaisons métal-métal, simples (dérivés binucléaires par exemple), ou plus complexes (cas des composés "clusters"). Ces dérivés sont intéressants pour plusieurs raisons puisque, sur le plan de la liaison chimique par exemple, ils sont à la frontière des composés moléculaires et de ceux présentant une architecture tridimensionnelle, c'est-à-dire relevant de la chimie du solide ; sur un autre plan, différentes études ont été effectuées pour essayer de déterminer le rôle éventuel d'une liaison métal-métal dans la réactivité de ces complexes, en particulier pour l'étude de réactions stœ-

chiométriques ou catalytiques s'effectuant sur différents centres métalliques. La connaissance de la structure cristalline et moléculaire des composés est pratiquement une nécessité pour aborder les problèmes cités.

En ce qui nous concerne, et dans le cadre évoqué ci-dessus, nous avons choisi d'étudier structuralement des dérivés binucléaires (ou polynucléaires) du fer carbonyle présentant une liaison métal-métal doublement pontée par des atomes ou groupements ponteurs X et X'. Ces complexes contiennent un groupement central $\text{Fe}_2\text{XX}'$ dont les caractéristiques géométriques (distances et angles de liaisons entre ces atomes, angle dièdre des plans constitués par un atome métallique et les deux atomes ponteurs) font ressortir un certain nombre de corrélations. Le groupement des quatre atomes du pont est toujours nettement non-plan, ce qui donne à ces molécules une forme "papillon" caractéristique. Les études structurales, et les études plus générales des caractéristiques géométriques et de la nature des liaisons, ont jusqu'à présent porté presque exclusivement sur des dérivés à double pont symétrique, c'est-à-dire avec deux atomes ponteurs de même nature, soit S, soit N, donc avec des squelettes Fe_2S_2 et Fe_2N_2 .

Nous avons alors cherché, dans le but de les comparer aux deux séries précédentes, à préparer et à déterminer les structures de composés avec des ponts mixtes, c'est-à-dire par deux atomes de nature différente. C'est ainsi que nous avons étudié le composé $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, dont la synthèse avait été décrite dans la littérature, qui présente un pont mixte soufre-azote. Nous pensions obtenir le même type de pont en faisant réagir $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec la 2-mercapto-pyridine, mais le composé original que nous avons obtenu, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_6\text{Fe}_2-\mu_4\text{S}-\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$, présente en fait deux liaisons fer-fer pontées différemment, l'une symétriquement par deux

atomes de soufre, et l'autre de manière mixte par un atome de soufre et par une liaison C-N (l'atome de carbone étant lié à un des atomes de fer, et l'atome d'azote à l'autre, avec des distances égales Fe-C et Fe-N). Un autre pont mixte a été trouvé dans le complexe $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$, dont la synthèse avait également été décrite, avec une liaison fer-fer pontée par un atome de soufre et par une liaison C-C (mais liée de manière dissymétrique aux deux atomes métalliques). Nous avons enfin déterminé la structure de $[\mu SCH_3Fe(CO)_2P(CH_3)_3]_2$, que nous n'avons pas préparé nous-mêmes ; elle contient un double pont symétrique par deux atomes de soufre, et, de plus, elle permet d'étudier les modifications éventuelles apportées par la substitution de groupements carbonyles par des ligandes différents $P(CH_3)_3$.

Après avoir décrit ces quatre structures dans les quatre premiers chapitres, nous dégagerons les caractéristiques de chacune de ces structures dans un cinquième chapitre, notamment en ce qui concerne le groupement central formé par les atomes métalliques et les atomes ponteurs. Nous rappellerons les résultats obtenus précédemment sur des dérivés à groupement Fe_2N_2 et Fe_2S_2 , et nous essaierons pour finir, par l'étude comparative de tous ces composés, de mettre en évidence les facteurs qui déterminent la géométrie et la nature des liaisons dans ces dérivés du fer carbonyle à liaison métal-métal doublement pontée.

CHAPITRE I

Acta Cryst. (1973). B29, 1040

Etude Structurale de Dérivés du Fer Carbonyle. I. Structure Cristalline et Moléculaire de l'*o*-Aminothiophénol-difé Hexacarbonyle, $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$

PAR GUY LE BORGNE ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristalochimie, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 7 décembre 1972, accepté le 8 janvier 1973)

The crystal and molecular structure of *o*-aminothiophenol-bis (tricarbonyliron), $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$, has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes with four molecules in a unit cell of symmetry $P2_1/c$ with dimensions $a=8.982$ (3), $b=14.443$ (5), $c=11.597$ (5) Å. $\beta=94.39$ (5)°. The intensities of the reflexions were measured on a Nonius CAD-3 automatic diffractometer. The structure has been refined to R and R' values of 0.035 and 0.045 respectively, for 1058 independent reflexions. The molecule contains two iron tricarbonyl groups bridged through the sulphur and the nitrogen atoms of the organic ligand, with an iron-iron bond of length 2.411 (1) Å. The mean Fe-S and Fe-N distances are 2.283 (2) and 2.002 (4) Å, respectively. A comparison is made with iron carbonyl derivatives in which the iron atoms are doubly bridged through two sulphur or two nitrogen atoms.

Introduction

Alors que de nombreux travaux ont été effectués ces dernières années sur des dérivés du fer carbonyle

comportant un squelette Fe_2X_2 ($X=S$ ou N), c'est-à-dire un double pont symétrique entre les deux atomes métalliques, il n'existe pas à notre connaissance d'étude structurale de dérivés présentant un squelette Fe_2XX'

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp [- (h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hl\beta_{12} + 2hk\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$. Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est fixé à $B=3 \text{ \AA}^2$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	2519 (1)	4685,0 (0,8)	7943 (1)	94 (2)	42,5 (0,7)	58 (1)	-7,6 (0,9)	17 (1)	-2,1 (0,7)
Fe(2)	4609 (1)	4140,3 (0,8)	6946,2 (0,8)	83 (2)	43,0 (0,7)	57 (1)	4,7 (0,9)	7,5 (0,9)	8,6 (0,7)
S	2596 (2)	4827 (1)	5984 (2)	109 (3)	40 (1)	66 (2)	4 (2)	9 (2)	8 (1)
N	2900 (6)	3386 (4)	7448 (5)	79 (9)	38 (4)	46 (6)	-19 (4)	-11 (5)	-4 (3)
O(1)	-705 (7)	4729 (5)	8184 (6)	103 (10)	102 (5)	187 (9)	13 (6)	43 (7)	26 (5)
O(2)	3624 (7)	4280 (5)	10327 (5)	198 (11)	115 (5)	61 (8)	-48 (6)	-11 (7)	6 (5)
O(3)	3138 (7)	6656 (5)	8150 (6)	319 (15)	51 (4)	134 (8)	-22 (6)	31 (8)	-21 (5)
O(4)	5647 (8)	3087 (5)	4989 (6)	407 (17)	81 (5)	111 (9)	92 (8)	81 (9)	-8 (5)
O(5)	6391 (6)	5816 (4)	6829 (5)	171 (11)	68 (4)	98 (7)	-49 (6)	-4 (6)	-16 (4)
O(6)	6728 (6)	3496 (5)	8823 (6)	126 (10)	100 (5)	144 (9)	-3 (5)	-44 (7)	63 (5)
C(1)	553 (9)	4695 (5)	8092 (7)	89 (14)	51 (5)	83 (9)	-3 (6)	18 (8)	9 (5)
C(2)	3170 (8)	4453 (6)	9412 (8)	103 (14)	68 (6)	63 (11)	-29 (6)	7 (8)	-1 (6)
C(3)	2884 (8)	5861 (7)	8097 (7)	145 (14)	51 (6)	81 (10)	4 (7)	34 (8)	-5 (6)
C(4)	5270 (9)	3472 (6)	5744 (8)	167 (16)	45 (6)	91 (12)	30 (7)	12 (10)	13 (6)
C(5)	5713 (8)	5156 (6)	6854 (6)	103 (13)	53 (6)	41 (8)	3 (6)	-2 (7)	11 (5)
C(6)	5903 (8)	3731 (6)	8100 (8)	92 (14)	53 (6)	122 (12)	0 (7)	26 (10)	20 (6)
C(7)	1873 (8)	3104 (5)	6474 (6)	95 (12)	36 (5)	46 (8)	10 (6)	14 (7)	1 (5)
C(8)	1187 (8)	2257 (5)	6353 (7)	108 (13)	42 (5)	84 (10)	-16 (6)	15 (8)	0 (5)
C(9)	208 (9)	2089 (6)	5374 (8)	150 (15)	63 (6)	76 (11)	-31 (7)	15 (9)	-9 (6)
C(10)	-43 (9)	2772 (7)	4555 (7)	129 (14)	79 (7)	66 (10)	-24 (8)	-11 (8)	-21 (7)
C(11)	656 (8)	3634 (6)	4663 (7)	107 (13)	70 (6)	42 (9)	0 (7)	0 (8)	7 (5)
C(12)	1605 (8)	3790 (5)	5638 (7)	89 (12)	40 (5)	52 (9)	-4 (6)	18 (8)	3 (5)
H(1)	1437 (71)	1722 (49)	6949 (55)						
H(2)	-358 (74)	1400 (47)	5299 (57)						
H(3)	-679 (72)	2524 (46)	3764 (56)						
H(4)	460 (73)	4240 (48)	4060 (57)						
H(5)	2955 (70)	2880 (48)	8040 (55)						

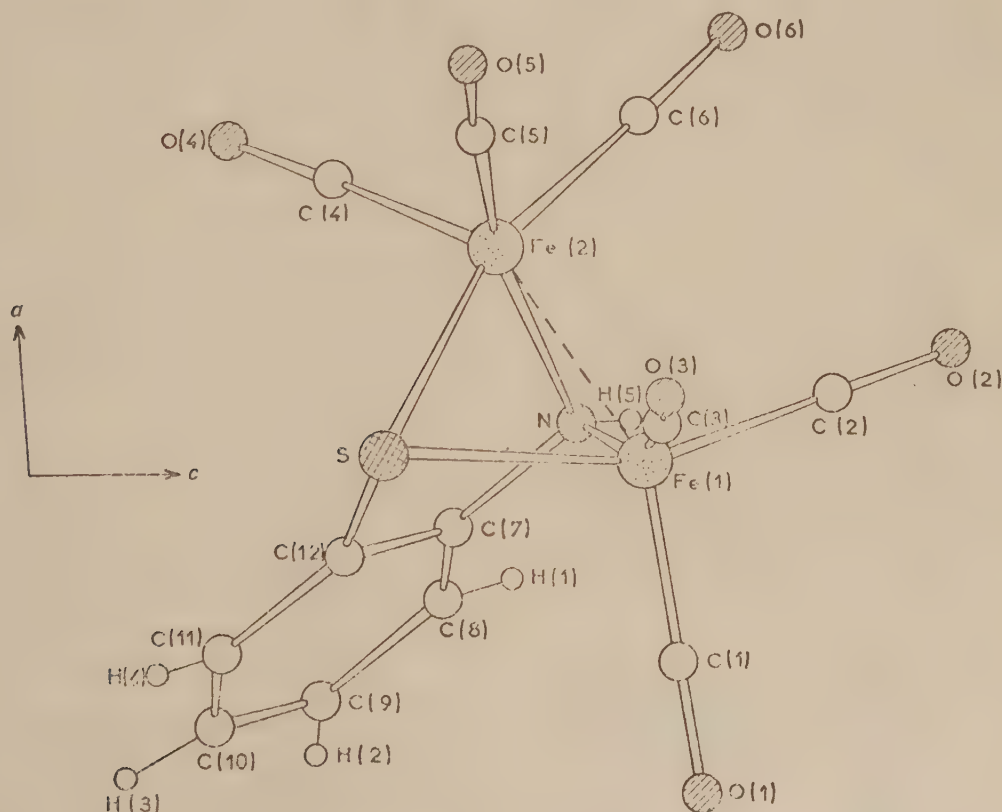
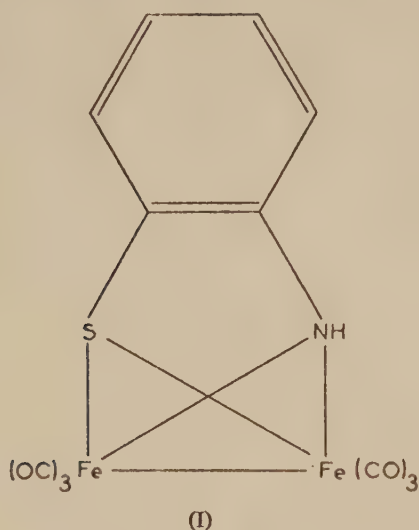


Fig. 1. Projection de la molécule de $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$ suivant l'axe [010].

($X=S$, $X'=N$), c'est-à-dire un double pont mixte entre les atomes métalliques.

L'influence de la nature de l'atome ponteur X (S ou N) ayant été montrée comme importante dans les complexes à double pont symétrique, en particulier au niveau de la liaison $Fe-Fe$ (Dahl, Costello & King, 1968; Doedens, 1970), il nous a paru intéressant, dans le cadre d'une étude générale de complexes du fer carbonyle comportant simultanément des liaisons $Fe-Fe$, $Fe-S$ ou $Fe-N$, de déterminer la structure d'un dérivé présentant un double pont mixte soufre-azote entre les deux atomes métalliques.

Le présent mémoire rend compte de la structure cristalline et moléculaire de l'*o*-aminothiophénol-difé hexacarbonyle, $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$, pour lequel la structure (I) a été proposée (Manuel & Meyer, 1964), et se trouve confirmée par le présent travail.



Partie expérimentale

Nous avons préparé le complexe par action de $Fe_3(CO)_{12}$ sur l'*o*-aminothiophénol (Manuel & Meyer, 1964). Les cristaux, obtenus par recristallisation dans le pentane, sont des plaquettes de couleur rouge-brûlée, stables à l'air. La densité a été mesurée par la méthode de flottation, dans une solution aqueuse d'iodure de zinc. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre.

Données radiocristallographiques

$C_{12}H_5O_6NSFe_2$, $M=402,9$.

Système monoclinique: $a=8,982$ (3), $b=14,443$ (5), $c=11,597$ (5) Å; $\beta=94,39$ (5)°; $V=1500$ Å³; $d_m=1,76 \pm 0,03$, $d_c=1,79$ g cm⁻³; $Z=4$.

Groupe de Laue: $2/m$.

Groupe spatial: $P2_1/c$.

L'enregistrement de 2987 intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius

CAD-3, en utilisant un monocristal taillé en sphère de rayon 0,065 mm, correspondant à $\mu R=1,1$ pour la radiation $Cu K\alpha$ (1,5418 Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes:

- monochromateur graphite;
- balayage ω ;
- angle de balayage: $S=100+28 \lg \theta$ (en 1/100 de degrés);
- ouverture du compteur à scintillations: $D=8+5 \lg \theta$ (en 1/10 mm).

Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé au Laboratoire pour ordinateur CII 10070 (Le Marouille, 1972). Après moyenne des intensités des réflexions équivalentes, et rejet des plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 0,5$ (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973), les corrections d'absorption ont été faites par interpolation de Lagrange de la fonction $A^*=f(\sin \theta)$, les facteurs d'absorption A^* étant pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Nous disposons finalement de 1058 réflexions indépendantes.

Détermination et affinement de la structure

Les atomes de fer et de soufre ont été localisés par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées relatives des atomes d'azote, d'oxygène et de carbone ont été déterminées selon la méthode de l'atome lourd, par interprétation de la fonction densité électronique tridimensionnelle. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme dérivé du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés d'après la relation: $f_0 = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957). Les constantes A , B , C , a , b ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de fer et de soufre, avec les coefficients Af' et Af'' tabulés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). La fonction minimisée est $\sum w_0(|F_o| - K|F_c|)^2$. Le schéma de pondération utilisé, basé sur les statistiques de comptage, est décrit dans un précédent mémoire (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973).

L'affinement des coordonnées des vingt-deux atomes indépendants (hydrogènes non compris) de la molécule qui constitue l'unité asymétrique de la maille, avec des facteurs de température isotropes, conduit à un indice $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ de 0,103. L'utilisation de facteurs de température anisotropes pour tous les atomes et l'introduction de corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson (1967), conduisent à un indice $R=0,044$.

A ce stade, une synthèse de Fourier-différence révèle des pics faiblement positifs ($0,3 \text{ eÅ}^{-3}$) attribués aux atomes d'hydrogène. Un cycle d'affinement des coordonnées de ces cinq atomes, avec un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à une valeur de 3 Å^2 , suivi de deux cycles d'affinement des vingt-deux

autres atomes avec des facteurs de température anisotropes conduit à une valeur finale de l'indice $R=0,035$. L'indice pondéré $R'=[\sum w(|F_o|-K|F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2}$ est de 0,045. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur tous les paramètres sont inférieures à 20 % des écarts-types correspondants.*

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique finaux sont groupés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, qui représente la projection de la molécule suivant l'axe [010]. Dans le Tableau 2 sont indiqués les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques.

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30053). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

La structure moléculaire de l'*o*-aminothiophénol-difé hexacarbonyle consiste en deux groupements $\text{Fe}(\text{CO})_3$ doublement pontés par l'atome de soufre et l'atome d'azote du radical organique, et situés de part et d'autre du plan du noyau benzénique. La distance moyenne fer-soufre est de 2,283 (2) Å et la distance moyenne fer-azote de 2,002 (4) Å. La liaison fer-fer correspond à une distance de 2,411 (1) Å.

Les trois carbonyles de chaque groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ se répartissent suivant la symétrie ternaire usuelle autour de l'atome de fer. La moyenne des distances Fe-C (carbonyle) est de 1,788 (3) Å, celle des distances C-O est de 1,137 (4) Å. Ces valeurs sont en excellent accord avec les valeurs moyennes calculées pour une vingtaine de dérivés du fer carbonyle: 1,779 et 1,147 Å (Birnbaum, 1972). La valeur moyenne des angles Fe-C-O est de 177,6 (2)°, donc significativement inférieure à 180°.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (Å)					
Fe(1)-Fe(2)	2,411 (1)	C(1)-O(1)	1,144 (9)	S-C(12)	1,773 (6)
Fe(1)-S	2,288 (2)	C(2)-O(2)	1,135 (10)	N-C(7)	1,462 (8)
Fe(2)-S	2,278 (2)	C(3)-O(3)	1,171 (10)	C(8)-H(1)	1,05 (7)
Fe(1)-N	1,999 (5)	C(4)-O(4)	1,111 (11)	C(9)-H(2)	1,12 (7)
Fe(2)-N	2,005 (5)	C(5)-O(5)	1,132 (9)	C(10)-H(3)	1,10 (6)
		C(6)-O(6)	1,128 (9)	C(11)-H(4)	1,13 (7)
Fe(1)-C(1)	1,788 (7)	C(7)-C(8)	1,371 (9)	N-H(5)	1,00 (7)
Fe(1)-C(2)	1,790 (8)	C(8)-C(9)	1,403 (10)	S...N	2,687 (5)
Fe(1)-C(3)	1,736 (8)	C(9)-C(10)	1,376 (12)		
Fe(2)-C(4)	1,832 (8)	C(10)-C(11)	1,396 (11)		
Fe(2)-C(5)	1,779 (7)	C(11)-C(12)	1,381 (9)		
Fe(2)-C(6)	1,804 (7)	C(12)-C(7)	1,394 (9)		
(b) Angles de liaison (°)					
Fe(2)-Fe(1)-S	57,93 (0,06)	Fe(1)-N-C(7)	111,8 (0,3)		
Fe(2)-Fe(1)-N	53,08 (0,14)	Fe(2)-N-C(7)	112,3 (0,3)		
Fe(1)-Fe(2)-S	58,34 (0,06)	S-C(12)-C(7)	112,7 (0,3)		
Fe(1)-Fe(2)-N	52,88 (0,13)	S-C(12)-C(11)	126,2 (0,3)		
S-Fe(1)-N	77,30 (0,15)	N-C(7)-C(8)	125,4 (0,4)		
S-Fe(2)-N	77,45 (0,14)	N-C(7)-C(12)	113,9 (0,4)		
Fe(1)-S-Fe(2)	63,73 (0,05)	C(8)-C(7)-C(12)	120,7 (0,5)		
Fe(1)-N-Fe(2)	74,03 (0,19)	C(9)-C(8)-C(7)	119,1 (0,5)		
C(1)-Fe(1)-C(2)	99,4 (0,4)	C(10)-C(9)-C(8)	119,6 (0,5)		
C(2)-Fe(1)-C(3)	92,3 (0,4)	C(11)-C(10)-C(9)	121,9 (0,8)		
C(3)-Fe(1)-C(1)	99,3 (0,4)	C(12)-C(11)-C(10)	117,6 (0,7)		
C(4)-Fe(2)-C(5)	100,0 (0,4)	C(7)-C(12)-C(11)	121,1 (0,6)		
C(5)-Fe(2)-C(6)	89,1 (0,4)	C(7)-C(8)-H(1)	121 (3)		
C(6)-Fe(2)-C(4)	99,4 (0,4)	C(9)-C(8)-H(1)	120 (3)		
Fe(1)-C(1)-O(1)	178,1 (0,6)	C(8)-C(9)-H(2)	118 (3)		
Fe(1)-C(2)-O(2)	177,1 (0,5)	C(10)-C(9)-H(2)	122 (3)		
Fe(1)-C(3)-O(3)	177,1 (0,4)	C(9)-C(10)-H(3)	113 (3)		
Fe(2)-C(4)-O(4)	177,6 (0,6)	C(11)-C(10)-H(3)	124 (3)		
Fe(2)-C(5)-O(5)	177,4 (0,5)	C(10)-C(11)-H(4)	126 (3)		
Fe(2)-C(6)-O(6)	178,3 (0,7)	C(12)-C(11)-H(4)	116 (3)		
Fe(1)-S-C(12)	95,5 (0,2)	C(7)-N-H(5)	109 (3)		
Fe(2)-S-C(12)	96,3 (0,2)				

Tableau 3. Distances des atomes au plan moyen I défini par S, N, C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12)

Equation du plan I: $0,8062X - 0,3402Y - 0,4840Z + 4,2632 = 0$ (X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux $a, c^* \wedge a, c^*$).

Fe(1)	-1,229 Å	O(6)	1,847 Å	C(3)	-1,640 Å	C(12)	0,003 Å
Fe(2)	1,181	O(3)	-1,880	C(5)	1,540	H(1)	0,069
S	-0,007	O(5)	1,721	C(7)	0,007	H(2)	-0,029
N	-0,003	C(1)	-2,752	C(8)	0,002	H(3)	0,155
O(1)	-3,738	C(4)	2,747	C(9)	-0,006	H(4)	-0,050
O(4)	3,686	C(2)	-1,572	C(10)	-0,006	H(5)	0,088
O(2)	-1,735	C(6)	1,591	C(11)	0,008		

Les six atomes de carbone du cycle benzénique, ainsi que les atomes de soufre et d'azote, sont rigoureusement coplanaires, l'écart maximum au plan moyen I d'équation: $0,8062X - 0,3402Y - 0,4840Z + 4,2632 = 0$ étant de 0,008 Å (Tableau 3). Les cinq atomes d'hydrogène sont approximativement situés dans ce plan, mais les écarts sont plus importants, la valeur maximum étant de 0,16 Å pour H(3). Ceci tient sans doute à l'imprécision beaucoup plus grande sur les coordonnées des atomes d'hydrogène que sur celles des autres atomes. Le plan moyen I du ligande organique constitue un plan de symétrie presque parfait pour la molécule d'*o*-aminothiophénol-difère hexacarbonyle (cf. Tableau 3), dont le groupe de symétrie idéal est donc C_s .

La distance moyenne C-C pour les atomes du cycle est de 1,387 (4) Å, et aucune valeur ne s'écarte significativement de cette moyenne, qui est strictement comparable à la distance C-C de 1,395 Å caractéristique du noyau benzénique. La moyenne des angles du cycle est exactement de $120,0 (2)^\circ$; celle des distances C-H est de 1,10 (3) Å. Les angles S-C(12)-C(7) et N-C(7)-C(12) sont respectivement de $112,7 (3)^\circ$ et $113,9 (4)^\circ$, valeurs assez nettement inférieures à 120° . Ceci indique une certaine attraction entre les deux atomes S et N, résultant vraisemblablement de la géométrie du groupement ponteur [Fe(1)-S-Fe(2)-N]. Toutefois, la distance S-N de 2,687 (5) Å montre le caractère essentiellement non-liant de cette interaction.

L'empilement moléculaire dans le cristal d'*o*-aminothiophénol-difère hexacarbonyle est représenté sur la Fig. 2. Il correspond à des interactions normales de van der Waals, les plus courtes distances résultant de contacts oxygène-oxygène et oxygène-hydrogène (Tableau 4).

Discussion de la structure

Chaque atome de fer est coordonné à l'atome de soufre, à l'atome d'azote et à trois atomes de carbone des groupements carbonyles, ces cinq atomes étant disposés aux sommets d'une pyramide tétragonale déformée. Ce type de géométrie est strictement comparable à celui que l'on rencontre dans les molécules possédant un double pont symétrique soufre ou azote. Les atomes de fer sont déplacés de leur plan de base respectivement de 0,36 et 0,35 Å en direction des carbones

Tableau 4. Distances intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule I (x, y, z)

S.....H(4 ^{ix})	3,05 Å	O(5)....C(4 ⁱⁱⁱ)	3,39 Å
O(1)....O(6 ⁱⁱⁱ)	3,05	O(5)....C(11 ⁱⁱ)	3,37
O(1)....C(6 ^{viii})	3,36	O(5)....H(1 ⁱⁱⁱ)	2,67
O(1)....H(1 ^x)	2,96	O(6)....H(2 ^{xi})	3,02
O(1)....H(2 ^{vii})	2,94	O(6)....H(3 ^{xi})	2,76
O(1)....H(4 ^{ix})	3,02	C(1)....H(2 ^x)	3,10
O(2)....C(8 ^{vii})	3,40	C(1)....H(4 ^{ix})	3,01
O(3)....O(4 ⁱⁱⁱ)	3,12	C(3)....H(2 ^x)	3,14
O(3)....C(4 ⁱⁱⁱ)	3,21	C(11)....H(1 ^v)	3,32
O(4)....O(5 ⁱⁱ)	3,12		
O(4)....O(6 ^{iv})	2,86		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

ii	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
iii	$\bar{x} + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
iv	$\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{1}{2}$
vii	$\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
viii (au-dessous de i)	$\bar{x} - 1, \bar{y}, \bar{z}$
ix (au-dessous de ii)	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
x (au-dessous de iii)	$\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
xi (au-dessus de vii)	$\bar{x} + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$

apicaux C(1) et C(4). Formellement, la géométrie de la molécule résulte de la jonction des deux plans de base de ces pyramides suivant l'arête soufre-azote. Le

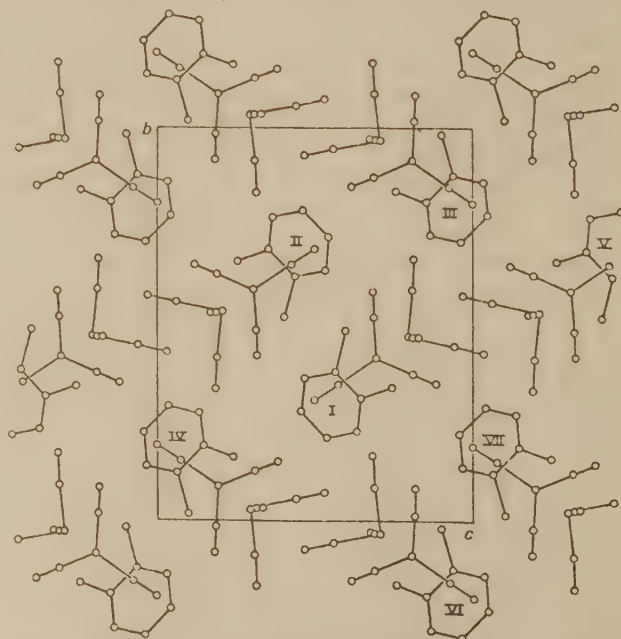


Fig. 2. Projection de l'empilement moléculaire suivant l'axe [100].

* X, Y, Z sont les coordonnées en Å dans le repère ortho-normé: $a, c^* \wedge a, c^*$.

groupement ponteur $[\text{Fe}(1)\text{-S-Fe}(2)\text{-N}]$ s'écarte très nettement de la planéité, l'angle dièdre des plans $\text{Fe}(1)\text{-S-N}$ et $\text{Fe}(2)\text{-S-N}$ étant de $93,2 (3)^\circ$. Chaque atome de fer atteint une configuration à dix-huit électrons de valence, en accord avec la 'règle du gaz rare', par l'intermédiaire d'une liaison métal-métal. Il est possible (Dahl & Wei, 1963) de décrire cette liaison comme une liaison 'coudée' provenant du recouvrement non-colinéaire de deux orbitales de type octaédrique, la sixième orbitale de chaque atome de fer étant supposée colinéaire avec la liaison fer-groupe-ment carbonyle apical.

Une étude comparative des complexes à squelette Fe_2X_2 ($\text{X}=\text{S}$ ou N) comportant un double pont symétrique a permis de montrer (Dahl, Costello & King, 1968) que les distances Fe-Fe et les angles Fe-X-Fe sont pratiquement constants pour un atome X donné. Les distances Fe-Fe nettement plus courtes dans les composés où $\text{X}=\text{N}$ comparés à ceux où $\text{X}=\text{S}$ sont expliquées comme étant principalement une conséquence des plus faibles distances Fe-X , contrebalancées en partie par des angles Fe-X-Fe légèrement plus grands. La géométrie du groupement Fe_2X_2 est donc essentiellement influencée par les propriétés intrinsèques des atomes du groupe ponteur eux-mêmes. Les propriétés des ligandes attachés à ces atomes

n'interviennent qu'à un degré moindre, mais cependant non négligeable, surtout au niveau des angles X-Fe-X , lorsque la stéréochimie de ces ligands exerce une contrainte sur les atomes ponteurs X .

La présente structure de $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ permet la comparaison des valeurs moyennes de distances et d'angles de valence caractérisant la géométrie du groupement ponteur mixte Fe_2SN avec celles de quelques complexes à groupement Fe_2S_2 ou Fe_2N_2 ne possédant pas de liaison directe S-S ou N-N (Tableau 5). Il est remarquable de constater que les valeurs trouvées dans $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ pour les distances Fe-S et Fe-N et pour les angles Fe-S-Fe et Fe-N-Fe sont tout à fait identiques à celles que l'on observe respectivement dans les composés à squelette Fe_2S_2 et Fe_2N_2 . Par contre, la distance Fe-Fe , égale en moyenne à $2,53 \text{ \AA}$ pour les systèmes Fe_2S_2 et à $2,40 \text{ \AA}$ pour les systèmes Fe_2N_2 , n'est pas une valeur intermédiaire pour le système Fe_2SN , mais est strictement comparable à la valeur de $2,40 \text{ \AA}$ caractéristique des systèmes Fe_2N_2 .

Il nous est pour le moment difficile de généraliser ce résultat, et d'autres études structurales actuellement en cours nous permettront de le vérifier. Toutefois, il est logique de penser qu'une des raisons principales de cette courte distance fer-fer observée dans

Tableau 5. Comparaison des paramètres moléculaires de $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ avec ceux de dérivés du fer carbonyle à groupements Fe_2S_2 et Fe_2N_2

Les longueurs de liaison sont en $\text{\AA}$ et les angles de valence en degrés. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes. Les écarts types donnés entre parenthèses sont les moyennes des écarts-types individuels divisées par la racine carrée du nombre d'observations.

(a) Dérivés à groupement Fe_2S_2 .

Molécule	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSFe}(\text{CO})_3]_2$	$[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$
Référence	(Ce travail)	(1)	(2)	(3)
Fe-Fe	2,411 (1)	2,537 (10)	2,507 (5)	2,540 (5)
Fe-S	2,283 (2)	2,259 (7)	2,259 (3)	2,274 (4)
				2,248 (4)
$\text{S}\cdots\text{S}$		2,932 (14)	2,876 (7)	2,817 (6)
Fe-S-Fe	63,7 (1)	68,3 (3)	67,4 (1)	68,3 (1)
S-Fe-S		81,0 (3)	78,7 (1)	77,1 (1)
Angle dièdre ($\text{Fe}_1\text{-X-X'}$)- ($\text{Fe}_2\text{-X-X'}$)	93,2 (3)	95,2 (5)	91,8 (5)	88,3 (3)

(b) Dérivés à groupement Fe_2N_2 .

Molécule	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{CO}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	$[(\text{CH}_3\text{N})_2\text{CO}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	$[\text{H}_2\text{NFe}(\text{CO})_3]_2$
Référence	(Ce travail)	(4)	(5)	(6)	(7)
Fe-Fe	2,411 (1)	2,372 (2)	2,416 (3)	2,391 (7)	2,402 (6)
Fe-N	2,002 (4)	2,000 (6)	1,996 (4)	1,97 (1)	1,98 (1)
$\text{N}\cdots\text{N}$		2,38	2,15	2,10 (2)	2,50 (3)
Fe-N-Fe	74,0 (2)	72,5 (4)	74,5 (2)	75,0 (5)	74,4 (5)
N-Fe-N		72,9 (4)	65,0 (2)	64,8 (5)	77,8 (6)
$\text{S}\cdots\text{N}$	2,687 (5)				
S-Fe-N	77,4 (1)				
Angle dièdre ($\text{Fe}_1\text{-X-X'}$)- ($\text{Fe}_2\text{-X-X'}$)	93,2 (3)	95,4	92,4	92,2 (8)	101,9 (8)

(c) Références

(1) Dahl & Wei (1963); (2) Weber & Bryan (1967); (3) Coleman, Wojcicki, Pollick & Dahl (1967); (4) Baikie & Mills (1967); (5) Piron, Piret & Van Meersehe (1967); (6) Doedens (1968); (7) Dahl, Costello & King (1968).

(C₆H₄SNH)Fe₂(CO)₆ tient à la disproportion, dans le double pont mixte, des rayons covalents respectifs du soufre et de l'azote. Ceci semblerait indiquer que, au-dessous d'une certaine valeur de la distance X-X', et dans le cas où X et X' ne sont pas directement liés, une forte liaison Fe-Fe puisse s'établir. L'origine de cette forte liaison serait par conséquent peut-être due plus à des effets stériques qu'à des transferts électroniques en retour des atomes métalliques vers les atomes ponteurs.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. Dabard (Laboratoire de Chimie Organique E, Université de Rennes I) qui nous a accueillis dans son laboratoire et conseillés lors de la synthèse du présent complexe et d'autres dérivés du fer carbonyle.

Références

- BAIKIE, P. E. & MILLS, O. S. (1967). *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 55-60.
- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.
- BIRNBAUM, K. B. (1972). *Acta Cryst.* B28, 161-168.
- COLEMAN, J. M., WOJCICKI, A., POLLOCK, P. J. & DAHL, L. F. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1236-1242.
- DAHL, L. F., COSTELLO, W. R. & KING, R. B. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5422-5429.
- DAHL, L. F. & WEI, C. H. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 328-333.
- DOEDENS, R. J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2323-2327.
- DOEDENS, R. J. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 429-436.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664-665.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème Cycle. Rennes.
- MANUEL, T. A. & MEYER, T. J. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1049-1051.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PIRON, J., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **76**, 505-517.
- PREWITT, C. T. (1966). Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, *SFLS-5*.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WEBER, H. P. & BRYAN, R. F. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 182-191.

CHAPITRE II

Journal of Organometallic Chemistry, 92 (1975) 381–392
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES DU FER CARBONYLE

II*. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE D'UN COMPLEXE DU FER CARBONYLE AVEC LA 2-MERCAPTO-PYRIDINE, $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$

GUY LE BORGNE et DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallogénie, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., U.E.R. Structure
 et Propriétés de la matière, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 17 décembre 1974)

Summary

The crystal and molecular structure of a complex prepared by reaction between $Fe_3(CO)_{12}$ and 2-mercaptopyridine and of formula $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallises in the monoclinic space group $P2_1/n$, with $Z = 4$. Data were collected on a NONIUS CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved both by the heavy-atom method and direct methods and refined to R and R'' values of 0.041 and 0.038 for 2089 independent reflections. The molecule contains four $Fe(CO)_3$ groups with two iron–iron bonds bridged in a different way, and a sulphur atom tetrahedrally coordinated to the four iron atoms.

Résumé

La structure cristalline et moléculaire d'un complexe préparé par réaction entre $Fe_3(CO)_{12}$ et la 2-mercapto-pyridine et de formule $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ a été déterminée par une étude aux rayons X sur monocristal. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, avec $Z = 4$. Les données ont été collectées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4. La structure a été résolue à la fois par la méthode de l'atome lourd et par les méthodes directes, et affinée jusqu'à des valeurs R et R'' de 0.041 et 0.038 pour 2089 réflexions indépendantes. La molécule contient 4 groupements $Fe(CO)_3$ avec deux liaisons fer–fer pontées de manière différente, et un atome de soufre coordonné tétraédriquement aux quatre atomes de fer.

* Pour partie I, voir référence 14.

382

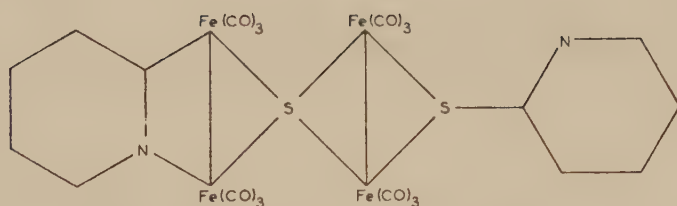


Fig. 1.

Introduction

Dans le cadre de notre étude des structures de dérivés du fer carbonyle présentant des liaisons métal—métal pontées par des atomes de soufre ou d'azote, nous décrivons dans ce mémoire la structure cristalline et moléculaire d'un composé original que nous avons préparé par action de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur la 2-mercapto-pyridine [1]. Ce complexe tétramétallique, de formule $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_6\text{Fe}_2 \cdot \mu_4\text{-S-Fe}_2(\text{CO})_6\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$, présente des caractéristiques très intéressantes, notamment deux liaisons fer—fer pontées de manière différente.

La liaison C—S d'une des deux molécules de 2-mercapto-pyridine s'est rompue; le soufre est tétracoordiné aux quatre atomes de fer; le cycle pyridinique résultant forme pont par l'azote et le carbone en α entre deux atomes de fer.

La structure peut être représentée schématiquement comme sur la Fig. 1.

Partie expérimentale

La préparation et les principales caractéristiques physiques du complexe feront l'objet d'une publication prochaine [1]. Les cristaux, obtenus par recristallisation dans le dichlorométhane, sont des plaquettes de couleur rouge-brun, stables à l'air. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés par moindres carrés à partir des angles θ de quinze réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques. $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}_4$; $M = 779.8$. Système monoclinique: $a = 9.053(4) \text{ \AA}$; $b = 10.812(6) \text{ \AA}$; $c = 29.27(2) \text{ \AA}$; $\beta = 97.02(7)^\circ$; $V = 2844 \text{ \AA}^3$; d_m (flottation) = 1.80 ± 0.03 ; $d_c = 1.82 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$. Groupe spatial: $P2_1/n$.

L'enregistrement de 5536 intensités diffractées dans l'intervalle $1^\circ < \theta < 30^\circ$ a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, avec un monocristal parallélépipédique dont les dimensions conduisent à une valeur maximum de μR de 0.8 pour la radiation Mo- K_α utilisée ($0.71069 \text{ \AA}$). Dans ces conditions, les corrections d'absorption ont été négligées. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur graphite, balayage $\omega-2\theta$, angle de balayage: $S = 1.40 + 0.35 \text{ tg } \theta$ (en degrés), ouverture du compteur: $D = 2.50 + 0.50 \text{ tg } \theta$ (en mm).

Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées, après corrections de Lorentz-polarisation et rejet des taches pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$, à l'aide du programme MAXE [2]. Nous disposons finalement de 2089 réflexions indépendantes non nulles.

Détermination et affinement de la structure

Les quatre atomes de fer de la molécule qui constitue l'unité asymétrique ont été localisés à la fois par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, et par utilisation de la méthode de multirésolution à l'aide du programme MULTAN [3]. Les réflexions suivantes ont été choisies comme ensemble de départ pour la détermination des phases (Tableau 1).

Les phases de 316 réflexions avec $|E| \geq 1.30$ ont alors été déterminées par utilisation de la formule de la tangente. Parmi les huit séries de phases obtenues, nous avons testé les deux qui présentaient les meilleures "figures de mérite" par des calculs de synthèses de Fourier avec les facteurs de structure normalisés E . L'une d'entre elles a permis de trouver pour les quatre atomes de fer des positions en accord avec celles déduites de la fonction de Patterson, et de localiser en plus les deux atomes de soufre. Les coordonnées relatives des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd sur plusieurs synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'un programme dérivé du programme SFLLS-5 [4]. Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés suivant la relation: $f_j^0 = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ [5] avec les valeurs des constantes A , B , C , a , b tabulées par Moore [6]. Les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale, pris dans International Tables for X-ray Crystallography [7], ont été appliqués aux atomes de fer et de soufre. La fonction minimisée est $\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2$. Nous avons utilisé un schéma de pondération basé sur les statistiques de comptage et décrit dans un précédent mémoire [8].

L'affinement des coordonnées des 42 atomes indépendants (non compris les hydrogènes) de la molécule, avec des facteurs de température isotropes, conduit à un indice $R = \sum(|F_o| - K|F_c|)/\sum|F_o|$ de 0.070. Le passage aux facteurs de température anisotropes et l'introduction de corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson [9] conduisent à un facteur $R = 0.048$.

A ce stade de l'affinement, il subsiste une incertitude quant à la position de l'atome d'azote du cycle pyridine lié à Fe(1) et Fe(2) (cf. Fig. 2 pour la numérotation des atomes). Les sites correspondant aux atomes N(1) et C(13) sont en effet pratiquement symétriques par rapport aux deux atomes de fer, et les résultats de l'affinement varient très peu selon qu'on place l'azote dans l'une ou l'autre position. La solution retenue, avec N(1) lié à Fe(2), a été choisie en fin d'affinement, après introduction des atomes d'hydrogène, car elle donne des dimensions du cycle en meilleur accord avec les valeurs théoriques.

TABLEAU 1

h	k	l	ϕ	$ E $	
1	3	2	0	2.67	Origine
3	4	-6	0	2.45	
3	4	-7	0	1.98	
2	6	4	0	1.65	Phases connues
4	0	-16	0	1.50	
8	4	-6	0	1.37	

TABLEAU 2
PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$)^a

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	2977 (1)	3543 (1)	3517.2 (0.4)	102 (2)	87 (2)	8.2 (0.2)	7 (2)	6.1 (0.5)	- 1.6 (0.5)
Fe(2)	1407 (1)	3354 (1)	4199.9 (0.4)	101 (2)	71 (1)	7.2 (0.2)	3 (2)	3.1 (0.5)	1.4 (0.4)
Fe(3)	1806 (1)	7048 (1)	3877.9 (0.4)	100 (2)	65 (1)	9.2 (0.2)	- 17 (1)	2.3 (0.5)	- 0.7 (0.4)
Fe(4)	- 403 (1)	6143 (1)	3373.7 (0.4)	110 (2)	66 (1)	8.9 (0.2)	- 9 (1)	- 1.9 (0.5)	- 1.1 (0.5)
S(2)	- 421 (2)	6640 (2)	4132.0 (0.7)	102 (3)	66 (2)	9.6 (0.3)	0 (2)	1.5 (0.8)	0.1 (0.8)
S(1)	1486 (2)	5014 (2)	3741.4 (0.6)	87 (3)	68 (2)	7.2 (0.3)	- 9 (2)	0.6 (0.8)	- 0.4 (0.7)
O(1)	3712 (7)	4151 (7)	2590 (2)	263 (16)	199 (12)	12 (1)	- 4 (11)	26 (4)	5 (3)
O(2)	4380 (8)	1099 (7)	3571 (2)	302 (18)	139 (11)	21 (1)	108 (12)	18 (4)	11 (3)
O(3)	5573 (7)	4737 (8)	4046 (2)	171 (14)	275 (15)	16 (1)	- 45 (12)	3 (4)	- 20 (4)
O(4)	2661 (8)	922 (6)	4482 (2)	292 (17)	99 (9)	16 (1)	65 (10)	6 (4)	13 (3)
O(5)	- 1219 (7)	3566 (7)	4696 (2)	185 (13)	214 (12)	18 (1)	17 (12)	32 (3)	12 (3)
O(6)	3410 (7)	4502 (7)	4945 (2)	193 (14)	186 (12)	13 (1)	- 18 (10)	- 14 (3)	- 13 (3)
O(7)	4135 (7)	7047 (6)	3269 (2)	175 (13)	188 (11)	16 (1)	- 55 (10)	25 (3)	- 3 (3)
O(8)	3682 (7)	7450 (6)	4764 (2)	191 (13)	180 (11)	11 (1)	- 45 (10)	- 8 (3)	- 5 (3)
O(9)	1163 (8)	9637 (6)	3623 (2)	253 (16)	64 (8)	22 (1)	- 6 (9)	5 (4)	6 (3)
O(10)	- 1956 (8)	8395 (6)	3023 (2)	310 (17)	94 (9)	21 (1)	39 (11)	- 22 (4)	10 (3)
O(11)	- 2887 (7)	4396 (6)	3168 (2)	134 (12)	111 (9)	24 (1)	- 31 (9)	- 1 (3)	- 1 (3)
O(12)	839 (8)	5861 (8)	2500 (2)	297 (17)	278 (14)	10 (1)	54 (12)	22 (4)	10 (3)
C(1)	3416 (9)	3941 (9)	2949 (3)	144 (18)	101 (13)	12 (2)	- 7 (13)	8 (4)	2 (4)
C(2)	3846 (10)	2060 (9)	3558 (3)	165 (19)	94 (13)	13 (2)	43 (13)	7 (4)	2 (4)
C(3)	4579 (10)	4263 (10)	3836 (3)	117 (17)	183 (17)	10 (2)	- 6 (14)	0 (4)	- 11 (4)
C(4)	2126 (10)	1866 (8)	4376 (3)	176 (18)	84 (12)	7 (1)	21 (12)	2 (4)	3 (3)
C(5)	- 202 (9)	3502 (8)	4505 (3)	146 (17)	108 (14)	9 (2)	- 3 (13)	8 (4)	9 (4)
C(6)	2644 (9)	4071 (8)	4646 (3)	120 (16)	105 (13)	7 (1)	7 (12)	- 1 (4)	- 6 (3)

C(7)	3224 (9)	7053 (8)	3507 (3)	126 (16)	83 (11)	13 (2)	-30 (12)	8 (4)	-3 (4)
C(8)	2957 (9)	7257 (8)	4424 (3)	126 (18)	114 (13)	9 (1)	-25 (12)	3 (4)	-4 (4)
C(9)	1397 (9)	8626 (8)	3741 (3)	125 (17)	80 (12)	20 (2)	-18 (12)	11 (5)	-1 (4)
C(10)	-1366 (10)	7524 (8)	3166 (3)	160 (18)	70 (11)	14 (2)	8 (11)	-15 (5)	1 (4)
C(11)	-1920 (9)	5060 (8)	3256 (3)	104 (16)	75 (12)	12 (1)	-2 (11)	-5 (4)	-1 (3)
C(12)	337 (10)	5964 (9)	2841 (3)	167 (19)	113 (14)	9 (1)	-3 (13)	-1 (4)	6 (4)
C(13)	1095 (8)	2695 (7)	3292 (2)	90 (12)	53 (9)	3 (1)	12 (8)	5 (3)	-1 (2)
N(1)	273 (7)	2598 (6)	3647 (2)	121 (13)	60 (8)	14 (1)	2 (9)	-2 (3)	2 (3)
C(14)	-1090 (9)	2012 (8)	3592 (3)	117 (15)	74 (10)	14 (1)	-19 (11)	-4 (4)	-4 (3)
C(15)	-1627 (11)	1498 (8)	3172 (4)	141 (18)	70 (12)	21 (2)	-15 (12)	-12 (5)	-7 (4)
C(16)	-771 (11)	1581 (9)	2808 (3)	167 (18)	113 (12)	15 (2)	18 (13)	-12 (5)	-15 (4)
C(17)	566 (10)	2175 (8)	2878 (2)	145 (17)	89 (11)	11 (2)	8 (11)	-1 (4)	-2 (3)
C(18)	-1462 (9)	8009 (7)	4230 (3)	105 (14)	50 (9)	12 (1)	11 (9)	1 (3)	1 (3)
N(2)	-745 (7)	8932 (7)	4460 (2)	127 (12)	79 (9)	12 (1)	3 (9)	0 (3)	-9 (3)
C(19)	-1534 (11)	9922 (9)	4554 (3)	159 (18)	100 (13)	13 (2)	30 (13)	-5 (4)	-14 (4)
C(20)	-3053 (10)	10014 (8)	4435 (3)	127 (17)	73 (12)	15 (2)	22 (12)	11 (4)	4 (4)
C(21)	-3769 (11)	9018 (9)	4117 (4)	137 (18)	78 (11)	26 (2)	18 (13)	-5 (5)	6 (4)
C(22)	-2937 (9)	8011 (8)	4100 (3)	92 (14)	66 (12)	25 (2)	-4 (11)	-4 (4)	-4 (4)
H(14)	-1539 (80)	1944 (69)	3869 (26)						
H(15)	-2530 (82)	1097 (71)	3133 (25)						
H(16)	-1201 (79)	1294 (70)	2473 (25)						
H(17)	1234 (80)	2199 (72)	2616 (25)						
H(19)	-1123 (84)	10537 (72)	4739 (25)						
H(20)	-3517 (80)	10809 (71)	4522 (25)						
H(21)	-4783 (83)	9037 (70)	4065 (25)						
H(22)	-3419 (80)	7271 (72)	3936 (25)						

^a Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$. Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est fixé à $B = 3 \text{ \AA}^2$.

386

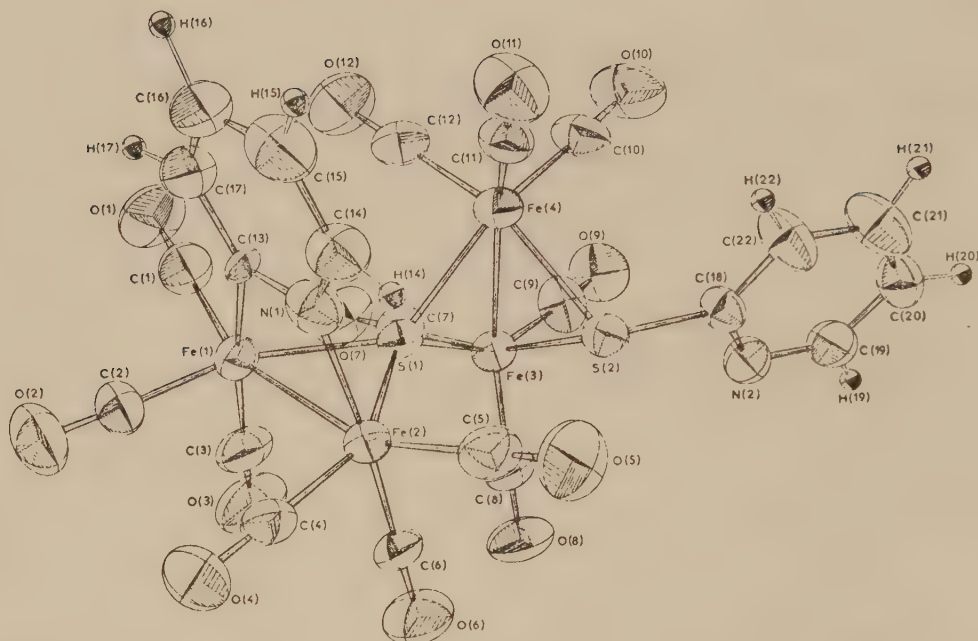


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule de $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$.

Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade de l'affinement ne révèle pas de pics nets correspondant aux atomes d'hydrogène, mais il n'y apparaît pas non plus de pics parasites de hauteur supérieure. Les atomes d'hydrogène ont cependant été introduits dans des positions calculées, et leurs coordonnées ont été affinées avec un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à la valeur de $3 \text{ \AA}^2$. Un cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes des 42 premiers atomes, et un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 50 atomes conduisent à la valeur finale $R = 0.041$. L'indice pondéré $R'' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2]^{1/2}$ est de 0.038. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur les paramètres sont toutes inférieures à 20% des écarts-types correspondants.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique finaux sont groupés dans le Tableau 2, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 2, qui donne une vue stéréoscopique de la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP [10]. Les distances interatomiques et les angles de liaison principaux sont indiqués dans le Tableau 3. Une table des facteurs de structure observés et calculés sous la forme $10 F_o$ et $10 F_c$ est disponible.

Description de la structure

La structure moléculaire du complexe $C_{22}H_8O_{12}N_2S_2Fe_4$ consiste en quatre groupements $Fe(CO)_3$ liés deux à deux par deux liaisons fer-fer qui présentent des ponts de nature différente. Fe(1) et Fe(2) sont pontés d'une part par l'atome d'azote N(1) et un carbone adjacent C(13) du cycle pyridine, et d'autre part par l'atome de soufre S(1). Ce dernier, issu du substituant mercapto

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses

(a) Distances interatomiques (Å)

Fe(1)—Fe(2)	2.598 (1)	N(1)—C(13)	1.355 (9)
Fe(3)—Fe(4)	2.532 (1)	N(1)—C(14)	1.379 (10)
Fe(1)—S(1)	2.236 (2)	C(14)—C(15)	1.378 (13)
Fe(2)—S(1)	2.248 (2)	C(15)—C(16)	1.399 (15)
Fe(3)—S(1)	2.247 (2)	C(16)—C(17)	1.363 (13)
Fe(4)—S(1)	2.263 (2)	C(17)—C(13)	1.369 (10)
Fe(3)—S(2)	2.276 (2)	N(2)—C(18)	1.328 (9)
Fe(4)—S(2)	2.286 (2)	N(2)—C(19)	1.343 (12)
Fe(1)—C(13)	1.976 (6)	C(19)—C(20)	1.371 (13)
Fe(2)—N(1)	1.983 (6)	C(20)—C(21)	1.370 (13)
Fe(1)—C(1)	1.808 (9)	C(21)—C(22)	1.374 (13)
Fe(1)—C(2)	1.783 (9)	C(22)—C(18)	1.386 (11)
Fe(1)—C(3)	1.803 (8)	S(2)—C(18)	1.796 (8)
Fe(2)—C(4)	1.788 (8)	S(1)···S(2)	2.804 (2)
Fe(2)—C(5)	1.806 (8)	S(1)···C(13)	2.834 (7)
Fe(2)—C(6)	1.790 (7)	S(1)···N(1)	2.834 (6)
Fe(3)—C(7)	1.779 (9)	C(14)—H(14)	0.95 (8)
Fe(3)—C(8)	1.814 (7)	C(15)—H(15)	0.92 (7)
Fe(3)—C(9)	1.782 (9)	C(16)—H(16)	1.06 (7)
Fe(4)—C(10)	1.798 (8)	C(17)—H(17)	1.03 (8)
Fe(4)—C(11)	1.806 (8)	C(19)—H(19)	0.91 (7)
Fe(4)—C(12)	1.791 (9)	C(20)—H(20)	1.01 (8)
C(1)—O(1)	1.140 (11)	C(21)—H(21)	0.95 (7)
C(2)—O(2)	1.145 (11)	C(22)—H(22)	0.99 (8)
C(3)—O(3)	1.147 (11)	Fe(1)···Fe(3)	4.107 (1)
C(4)—O(4)	1.155 (10)	Fe(1)···Fe(4)	4.138 (1)
C(5)—O(5)	1.137 (11)	Fe(2)···Fe(3)	4.129 (1)
C(6)—O(6)	1.148 (9)	Fe(2)···Fe(4)	4.081 (1)
C(7)—O(7)	1.142 (11)		
C(8)—O(8)	1.141 (9)		
C(9)—O(9)	1.158 (10)		
C(10)—O(10)	1.137 (10)		
C(11)—O(11)	1.136 (10)		
C(12)—O(12)	1.140 (11)		

(b) Angles de liaison (°)

Fe(2)—Fe(1)—S(1)	54.80 (0.07)	C(1)—Fe(1)—C(2)	97.5 (0.4)
Fe(2)—Fe(1)—C(13)	71.93 (0.17)	C(2)—Fe(1)—C(3)	91.9 (0.4)
Fe(1)—Fe(2)—S(1)	54.37 (0.07)	C(3)—Fe(1)—C(1)	96.9 (0.4)
Fe(1)—Fe(2)—N(1)	71.45 (0.16)	C(4)—Fe(2)—C(5)	103.0 (0.4)
Fe(4)—Fe(3)—S(2)	56.48 (0.06)	C(5)—Fe(2)—C(6)	94.1 (0.4)
Fe(4)—Fe(3)—S(1)	56.14 (0.05)	C(6)—Fe(2)—C(4)	90.3 (0.4)
Fe(3)—Fe(4)—S(2)	56.08 (0.06)	C(7)—Fe(3)—C(8)	99.1 (0.4)
Fe(3)—Fe(4)—S(1)	55.54 (0.06)	C(8)—Fe(3)—C(9)	99.2 (0.4)
S(1)—Fe(1)—C(13)	84.33 (0.19)	C(9)—Fe(3)—C(7)	90.3 (0.4)
S(1)—Fe(2)—N(1)	83.85 (0.19)	C(10)—Fe(4)—C(11)	98.5 (0.4)
S(1)—Fe(3)—S(2)	76.63 (0.08)	C(11)—Fe(4)—C(12)	97.4 (0.4)
S(1)—Fe(4)—S(2)	76.10 (0.07)	C(12)—Fe(4)—C(10)	91.0 (0.4)
Fe(1)—S(1)—Fe(2)	70.83 (0.09)	S(2)—C(18)—N(2)	117.8 (0.5)
Fe(3)—S(2)—Fe(4)	67.44 (0.09)	S(2)—C(18)—C(22)	118.8 (0.4)
Fe(3)—S(1)—Fe(4)	68.32 (0.06)	Fe(1)—C(13)—C(17)	132.9 (0.4)
		Fe(2)—N(1)—C(14)	130.7 (0.4)

(A suivre)

388

TABEAU 3 (suite)

(b) Angles de liaison (°)

Fe(1)—C(1)—O(1)	177.6 (0.6)	Fe(4)—S(2)—C(18)	114.5 (0.2)
Fe(1)—C(2)—O(2)	178.0 (0.7)		
Fe(1)—C(3)—O(3)	178.2 (0.7)	C(17)—C(13)—N(1)	118.9 (0.5)
Fe(2)—C(4)—O(4)	176.4 (0.3)	C(13)—N(1)—C(14)	120.8 (0.6)
Fe(2)—C(5)—O(5)	178.4 (0.7)	N(1)—C(14)—C(15)	120.2 (0.6)
Fe(2)—C(6)—O(6)	177.1 (0.4)	C(14)—C(15)—C(16)	119.1 (0.6)
Fe(3)—C(7)—O(7)	179.5 (0.7)	C(15)—C(16)—C(17)	118.7 (0.6)
Fe(3)—C(8)—O(8)	176.7 (0.4)	C(16)—C(17)—C(13)	122.3 (0.9)
Fe(3)—C(9)—O(9)	175.2 (0.4)		
Fe(4)—C(10)—O(10)	177.9 (0.6)	C(22)—C(18)—N(2)	123.1 (0.8)
Fe(4)—C(11)—O(11)	177.7 (0.6)	C(18)—N(2)—C(19)	117.2 (0.7)
Fe(4)—C(12)—O(12)	179.4 (0.8)	N(2)—C(19)—C(20)	123.8 (0.8)
Fe(1)—C(13)—N(1)	108.1 (0.4)	C(19)—C(20)—C(21)	117.5 (0.9)
Fe(2)—N(1)—C(13)	108.5 (0.4)	C(20)—C(21)—C(22)	120.5 (0.7)
Fe(3)—S(2)—C(18)	113.3 (0.2)	C(21)—C(22)—C(18)	117.7 (0.8)

du ligande organique réactionnel, n'est plus lié au cycle pyridine. Les deux autres atomes de fer Fe(3) et Fe(4) sont pontés par deux atomes de soufre, d'une part le même atome S(1), qui est donc tétracoordiné aux quatre atomes métalliques, et d'autre part l'atome S(2) qui, quant à lui, reste lié en position 2 au deuxième cycle pyridine, comme dans le ligande organique non coordonné. L'atome d'azote N(2) de ce cycle et les atomes de carbone adjacents C(18) et C(19) ne jouent aucun rôle dans la liaison entre le cycle et les atomes de fer Fe(3) et Fe(4).

Cette différence dans la nature des ponts entre les atomes de fer entraîne des valeurs nettement différentes pour les deux liaisons fer—fer: 2.598(1) Å pour Fe(1)—Fe(2) et 2.532(1) Å pour Fe(3)—Fe(4). Les liaisons Fe—S sont légèrement différentes relativement à S(1) et à S(2). La valeur moyenne est de 2.249(1) Å pour Fe—S(1) et de 2.281(1) Å pour Fe—S(2). Les liaisons Fe(1)—C(13) et Fe(2)—N(1) sont quasiment égales, respectivement 1.976(6) Å et 1.983(6) Å.

Les groupements Fe(CO)₃ ont la symétrie ternaire usuelle. La moyenne des distances Fe—C est de 1.796(3) Å, celle des distances C—O de 1.144(3) Å et la moyenne des angles Fe—C—O est de 177.7(2)°. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs moyennes calculées sur une vingtaine de complexes du fer carbonyle [11].

Les distances et angles des cycles pyridine sont en bon accord avec les valeurs relatives à la molécule de pyridine libre [12] ou avec les valeurs tabulées pour plusieurs dérivés pyridiniques [13]. Cependant, comme le montre la Fig. 3, il y a des différences significatives entre les deux cycles de la molécule, résultant vraisemblablement de la nature différente de leurs liaisons avec les atomes métalliques. Ainsi, la moyenne des deux distances N—C du cycle I est de 1.367(7) Å, alors que pour le cycle II elle est de 1.336(8) Å. Les distances C—C du cycle I présentent une dispersion plus grande que celles du cycle II, mais les valeurs moyennes sont strictement identiques, respectivement 1.377(6) Å et 1.375(6) Å. Il est à noter que les distances interatomiques des deux cycles ont subi une contraction assez nette lors de l'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement. La moyenne des huit distances C—H est de 0.98(3) Å.

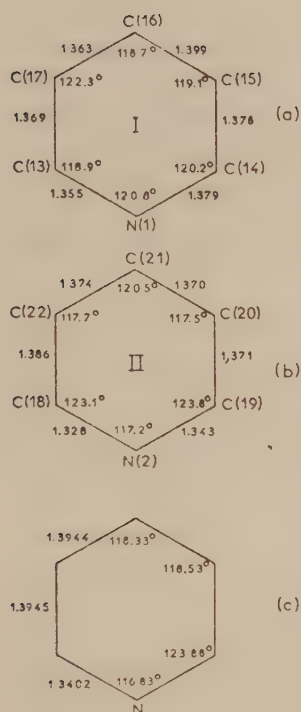


Fig. 3. Distances interatomiques et angles des cycles pyridine: (a) cycle I, (b) cycle II, (c) cycle pyridine libre [12].

En ce qui concerne les angles, les différences les plus notables portent sur les angles avant l'azote au sommet: $120.8(6)^\circ$ pour le cycle I et $117.2(7)^\circ$ pour le cycle II. Au total, le cycle I qui est directement lié aux atomes de fer Fe(1) et

TABEAU 4

DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS DES DEUX CYCLES PYRIDINE

(A) Plan I: plan défini par C(13), N(1), C(14), C(15), C(16), C(17)					
Fe(1)	-0.068	C(1)	0.511	C(15)	0.004
Fe(2)	-0.097	C(2)	-1.809	C(16)	-0.003
S(1)	1.725	C(3)	-0.216	C(17)	-0.004
O(1)	0.832	C(4)	-1.876	H(14)	-0.072
O(2)	-2.919	C(5)	0.453	H(15)	-0.000
O(3)	-0.291	C(6)	-0.192	H(16)	0.112
O(4)	-3.030	C(13)	0.006	H(17)	-0.064
O(5)	0.774	N(1)	-0.006		
O(6)	-0.279	C(14)	0.003		
(B) Plan II: plan défini par C(18), N(2), C(19), C(20), C(21), C(22)					
Fe(1)	0.992	O(11)	0.817	C(19)	0.004
Fe(2)	-1.328	O(12)	4.121	C(20)	-0.005
Fe(3)	1.280	C(7)	2.594	C(21)	0.013
Fe(4)	1.663	C(8)	0.219	C(22)	-0.015
S(2)	-0.103	C(9)	2.253	H(19)	-0.100
S(1)	0.642	C(10)	2.600	H(20)	0.001
O(7)	3.432	C(11)	1.118	H(21)	0.111
O(8)	-0.409	C(12)	3.161	H(22)	-0.023
O(9)	2.965	C(18)	0.009		
O(10)	3.227	N(2)	-0.004		

390

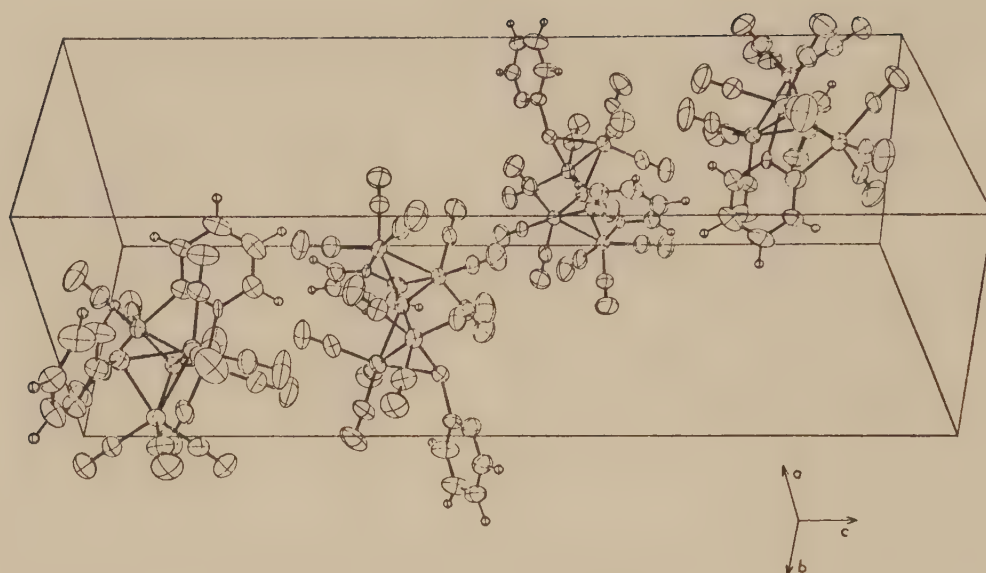


Fig. 4. Empilement des quatre molécules dans la maille élémentaire.

Fe(2) subit de ce fait une certaine contrainte, et diffère plus nettement du cycle pyridine libre que le cycle II qui n'est pas directement lié aux atomes Fe(3) et Fe(4).

Les six atomes de chacun des cycles sont rigoureusement coplanaires, les écarts maxima aux plans moyens I et II des deux cycles (Tableau 4) étant cependant plus importants pour le cycle II (0.015 Å) que pour le cycle I (0.006 Å). Les deux atomes de fer Fe(1) et Fe(2) sont pratiquement situés dans le plan moyen I, et l'atome de soufre S(2) dans le plan moyen II. Les quatre atomes d'hydrogène de chaque cycle s'écartent très peu des plans moyens respectifs.

TABLEAU 5
DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE I
(x, y, z)^a

O(2)····C(21 ^{VI})	3.21	O(9) ····N(1 ^{IV})	3.30
O(2)····H(21 ^{VI})	2.71	O(9) ····C(14 ^{IV})	3.27
O(3)····O(6 ^{VIII})	3.10	O(10)····H(15 ^{IV})	2.99
O(3)····O(11 ^{II})	3.09	O(11)····C(3 ^{III})	3.19
O(3)····H(22 ^{II})	2.92	O(11)····H(16 ^X)	2.83
O(4)····O(9 ^V)	3.04	C(7) ····H(21 ^{II})	3.13
O(4)····C(19 ^{VII})	3.24	C(7) ····H(22 ^{II})	3.15
O(4)····C(20 ^{VII})	3.30	C(8) ····H(21 ^{II})	3.09
O(5)····O(8 ^{VII})	3.09	C(10)····H(16 ^X)	3.02
O(5)····C(8 ^{VII})	3.30	C(11)····H(16 ^X)	2.89
O(5)····O(6 ^{VIII})	3.05	C(19)····H(14 ^{IV})	2.97
O(7)····H(17 ^{IX})	2.58	C(20)····H(14 ^{IV})	3.09
O(7)····H(22 ^{II})	2.78		
O(9)····C(4 ^{IV})	3.31		

^a Numérotation des molécules:

II $x + 1, y, z$	VII $\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
III $x - 1, y, z$	VIII $\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
IV $x, y + 1, z$	IX $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
V $x, y - 1, z$	X $\bar{x} - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
VI $x + 1, y - 1, z$	

L'empilement moléculaire dans la maille cristalline de $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4-S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ est représenté en vue stéréoscopique sur la Fig. 4. Il résulte d'interactions normales de van der Waals. Les plus courtes distances intermoléculaires correspondent à des contacts oxygène—hydrogène, carbone—hydrogène et oxygène—oxygène (Tableau 5).

Discussion

La molécule peut être considérée comme étant formée de deux moitiés contenant chacune deux atomes de fer liés par une liaison directe métal—métal, mais différant l'une de l'autre par la manière dont est pontée cette liaison. Les deux moitiés sont réunies par l'intermédiaire de l'atome de soufre S(1). Chacune des deux moitiés possède un plan de symétrie approximatif. Pour l'une, ce plan est défini par S(1), par le milieu de Fe(1)—Fe(2) et par le milieu de C(13)—N(1). Pour l'autre, le plan de symétrie passe par S(1), S(2) et le milieu de Fe(3)—Fe(4).

La moitié qui contient la liaison Fe(3)—Fe(4) présente la géométrie classique que l'on rencontre dans les molécules qui possèdent une liaison fer—fer pontée symétriquement par deux atomes de soufre ou deux atomes d'azote, ou de manière dissymétrique par un soufre et un azote, comme dans $(C_6H_4SNH)-Fe_2(CO)_6$ [14]. Chaque atome de fer Fe(3) et Fe(4) est coordiné à trois atomes de carbone des groupements carbonyles et aux deux atomes de soufre, ces cinq atomes constituant les sommets d'une pyramide tétragonale déformée. Les atomes Fe(3) et Fe(4) sont déplacés de leurs plans de base respectifs de 0.39 et 0.38 Å en direction des carbones apicaux C(8) et C(11). La géométrie de cette moitié de la molécule résulte de la jonction des deux plans de base de ces pyramides suivant l'arête soufre—soufre. L'angle dièdre entre les plans Fe(3)—S(1)—S(2) et Fe(4)—S(1)—S(2) est de $90.5(3)^\circ$. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs relevées dans les complexes présentant un groupement ponteur analogue Fe_2S_2 (voir réf. 14, Tableau 5). La longueur de la liaison Fe(3)—Fe(4): 2.532(1) Å est également strictement identique aux valeurs citées. Cette liaison métal—métal peut être décrite comme une liaison "coudée" [15] provenant du recouvrement non-colinéaire d'orbitales de type octaédrique. Elle assure à chacun des atomes de fer une configuration à dix-huit électrons de valence.

L'autre moitié de la molécule présente deux ponts de nature différente sur la liaison Fe(1)—Fe(2). L'un est constitué par l'atome de soufre S(1) et l'autre par deux atomes adjacents du cycle pyridine, C(13) et N(1), et non plus par un atome unique. Ceci entraîne pour la liaison Fe(1)—Fe(2) une longueur de 2.598(1) Å, nettement supérieure à celle de la liaison Fe(3)—Fe(4), et encore plus nettement à la valeur de 2.411 Å que nous avons trouvée dans $(C_6H_4SNH)-Fe_2(CO)_6$ [14] où la liaison fer—fer est pontée par un soufre d'une part et un azote de l'autre. L'entourage des atomes de fer Fe(1) et Fe(2) peut encore à la limite être considéré comme une pyramide tétragonale déformée, si l'on prend comme sommets communs aux deux pyramides S(1) et le milieu de la liaison C(13)—N(1). Mais la géométrie du groupement formé par les deux atomes de fer et les atomes ponteurs ne peut plus être comparée à celle de la première

moitié de la molécule, du fait qu'un des ponts n'est plus constitué par un atome unique.

L'intérêt de la présente structure, en dehors de la nature différente des ponts sur chacune des liaisons fer—fer, tient au fait que le ligand organique de départ se retrouve coordonné de deux manières tout-à-fait différentes à des groupes $\text{Fe}(\text{CO})_3$ dans la même molécule du composé issu de la réaction. Ceci entraîne la présence de l'atome de soufre S(1) qui sert de pont à la fois aux deux liaisons métal—métal et qui est ainsi tétracoordiné aux 4 atomes de fer. A notre connaissance, le seul autre exemple d'un atome de soufre ayant une telle coordination dans un dérivé du fer carbonyle est observé dans la structure de $[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$ [16]. Les quatre atomes de fer forment une cage tétraédrique très déformée autour de l'atome de soufre, avec deux liaisons directes Fe—Fe de longueur moyenne 2.565(1) Å situées dans des directions quasiment perpendiculaires, et quatre distances Fe—Fe non liantes de valeurs moyenne 4.114(1) Å. Ces valeurs sont très proches de celles qu'on trouve dans $[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$, respectivement 2.540 Å et 4.119 Å. Dans les deux structures, les distances moyennes Fe—S sont plus courtes relativement à l'atome de soufre central qu'aux autres atomes de soufre, mais il n'y a par contre aucune différence significative en ce qui concerne les angles Fe—S—Fe entre les deux types de soufre.

Bibliographie

- 1 G. Le Borgne et R. Dabard, publication en préparation.
- 2 J.Y. le Marouille, Thèse de 3ème Cycle, Rennes, 1972.
- 3 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 27 (1971) 368.
- 4 C.T. Prewitt, Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, 1966.
- 5 V. Vand, P.F. Eiland et R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 303.
- 6 F.H. Moore, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1169.
- 7 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1962, p. 215.
- 8 O. Bars, J. Guillevis et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 48.
- 9 A.C. Larson, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 664.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 11 K.B. Birnbaum, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 161.
- 12 B. Bak, L. Hansen-Nygaard et J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.*, 2 (1958) 361.
- 13 T.C. Downie, W. Harrison, E.S. Raper et M.A. Hepworth, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 283.
- 14 G. Le Borgne et D. Grandjean, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 1040.
- 15 L.F. Dahl et C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 16 J.M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollick et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1236.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES DU FER CARBONYLE

III.- STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU DITHIENYL-2,2' DIFER HEXACARBONYLE, $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$

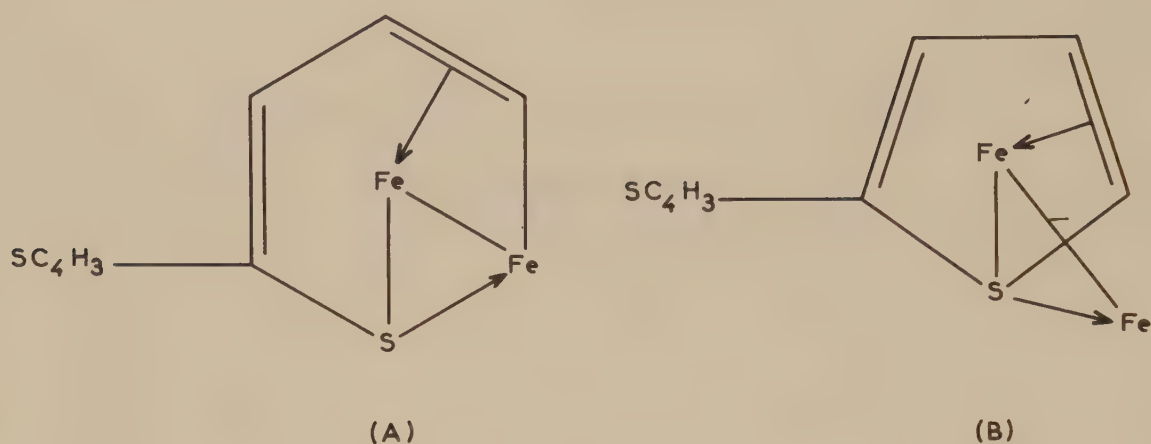
par

G. LE BORGNE et D. GRANDJEAN

I. - INTRODUCTION

Le dithiényl-2,2' difer hexacarbonyle, $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$, a été préparé en 1964 par Manuel et Meyer [1] par action de $Fe_3(CO)_{12}$ sur le dithiényl-2,2' en solution dans le cyclohexane. A partir des résultats RMN et Infra-Rouge, ces auteurs proposent pour le complexe formé l'une

des deux structures ci-dessous (les trois CO de chaque atome de fer ne sont pas indiqués) :



Dans les deux cas, un seul des cycles thiophène est complexé par les groupements $\text{Fe}(\text{CO})_3$. La principale différence entre les deux structures réside dans le fait que dans le modèle (A), une des liaisons S-C du cycle thiophène complexé a été détruite, et l'insertion d'un atome de fer conduit à la formation d'un métallocycle à six atomes auquel est lié le second atome de fer.

Dans le cadre d'une étude structurale entreprise sur des dérivés bimétalliques du fer carbonyle, il nous a paru intéressant de déterminer la structure de ce dérivé. Les résultats montrent que le dithiényl-2,2' difer hexacarbonyle cristallise avec la structure (A).

II. - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons préparé le dithiényl-2,2' difer hexacarbonyle en suivant le mode opératoire décrit par Manuel et Meyer [1]. Les cristaux, obtenus par recristallisation dans le pentane, sont de fines aiguilles

de couleur rouge-brun, stables à l'air. La densité a été mesurée par la méthode de flottation, dans un mélange d'iodure d'éthyle et de bromure d'éthyle. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques



Système orthorhombique : $a = 21,77$ (1), $b = 6,235$ (3),
 $c = 24,17$ (1) Å ; $V = 3281$ Å³ ; $d_m = 1,80$; $d_c = 1,81$; $Z = 8$.

Groupe spatial : Pbcm ou Pca2₁.

Les tests de centrosymétrie et la résolution de la structure ont montré qu'il s'agissait du groupe non-centrosymétrique Pca2₁.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-3 en utilisant un monocristal approximativement sphérique donnant une valeur de $\mu R = 0,95$ pour la radiation utilisée ($\text{CuK}\alpha = 1,5418$ Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes :

- monochromateur graphite.
- balayage ω
- angle de balayage : $S = 100 + 28 \text{ tg}\theta$ (en 1/100 de degrés)
- ouverture du compteur : $D = 8 + 5 \text{ tg}\theta$ (en 1/10 de mm)

Un total de 3370 réflexions a été enregistré. Après traitement des données à l'aide du programme MAXE [2], notamment les corrections de Lorentz-polarisation et le rejet des plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 1$, les

intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées et les corrections d'absorption effectuées. Nous disposons finalement de 780 réflexions indépendantes non nulles.

III. - DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de trouver une hypothèse pour la position des quatre atomes de fer de l'unité asymétrique. Celle-ci est constituée par deux molécules indépendantes dans le groupe non-centrosymétrique $Pca2_1$. Dans ce groupe, la coordonnée z doit être fixée pour un des atomes. Ultérieurement, un essai de résolution de la structure par utilisation des méthodes directes à l'aide du programme MULTAN [3] a permis de confirmer l'hypothèse précédente. La méthode de l'atome lourd nous a ensuite permis de trouver les coordonnées des atomes de soufre, d'oxygène et de carbone sur une suite de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles.

L'affinement des coordonnées et des facteurs de température isotropes des 48 atomes (hydrogènes non compris) des deux molécules indépendantes a conduit aux valeurs $R = \Sigma(|F_o| - K|F_c|) / \Sigma|F_o| = 0,122$ et $R'' = \left[\Sigma \omega (|F_o| - K|F_c|)^2 / \Sigma \omega |F_o|^2 \right]^{1/2} = 0,153$ (ces valeurs sont respectivement de 0,107 et 0,127 en rejetant de l'affinement 32 plans dont l'accord entre $|F_o|$ et $|F_c|$ est très mauvais).

Les affinements ont été effectués à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [4]. La fonction minimisée est $\Sigma \omega (|F_o| - K|F_c|)^2$. Nous avons indiqué dans un précédent mémoire [5] les facteurs de diffusion atomiques employés, ainsi que les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion

anomale appliqués ici aux atomes de Fe et S. Deux schémas de pondération ont été utilisés, celui de Ibers basé sur les statistiques de comptage, et celui de Hughes utilisant des facteurs de pondération w différents dans quatre domaines de F_0 délimités par des bornes ajustables F_1 , F_2 , F_3 et F_4 [2], [6]. C'est ce dernier schéma qui conduit aux meilleurs résultats.

La poursuite de l'affinement en-dessous des valeurs de R et R'' indiquées plus haut s'est révélée impossible, et ceci pour différentes raisons :

1) une insuffisance de données expérimentales en regard du nombre de paramètres à affiner, surtout si les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits. Nous avons tenté d'autres enregistrements sur diffractomètre automatique pour pallier à cet inconvénient. Toutefois, la mauvaise cristallisation de ce composé (mise en évidence par des taches de diffraction floues sur les clichés de Weissenberg et de précession, en particulier pour h impair) n'a pas permis de retenir de façon statistiquement valable un plus grand nombre de réflexions.

2) outre les éléments de symétrie du groupe $Pca2_1$, il apparaît entre les deux molécules indépendantes un pseudo-centre de symétrie situé approximativement en $3/8, 1/4, 3/8$. Il s'ensuit des corrélations très importantes entre des coordonnées théoriquement indépendantes, que nous ne pouvons supprimer, et qui empêchent un processus normal de convergence dans l'affinement.

3) enfin, un désordre au niveau des cycles thiophène libres, semblable à celui trouvé dans les isomères du dithiényl [7], semble pro-

bable, ainsi qu'en témoignent les valeurs assez anormales des facteurs de température isotropes de certains atomes de ces cycles. Toutefois, pour les raisons exposées ci-dessus, nous n'avons pas pu traiter ce problème de façon rigoureuse.

En définitive, nous avons retenu comme solution finale celle issue d'un affinement utilisant une matrice "block-diagonal" (ne tenant donc pas compte des corrélations interatomiques) qui nous a donné les résultats les plus homogènes pour les facteurs de température isotropes B et pour l'ensemble des distances et angles de liaison.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotropes finaux sont donnés dans le tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la figure 1 qui donne la projection des deux molécules indépendantes sur le plan (a, c). Les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le tableau 2.

IV. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

Pour toutes les raisons indiquées précédemment, il est évident que la précision de cette détermination structurale n'est pas comparable à celle des autres structures déterminées dans le cadre de cette série. Les distances et les angles de même nature présentent une grande dispersion. Nous devons donc être prudents au niveau des comparaisons de distances et d'angles interatomiques, et, en particulier, il nous est impossible de dire au vu des résultats si les deux molécules cristallographiquement indépendantes présentent entre elles des diffé-

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

Molécule I	x	y	z	$B_{(\text{\AA}^2)}$
Fe(1)	0,4124 (4)	0,1851 (11)	0,500	3,2 (0,2)
Fe(2)	0,5113 (4)	0,2437 (10)	0,5539 (4)	3,4 (0,2)
S(1)	0,4908 (6)	0,4018 (18)	0,4736 (6)	3,0 (0,3)
S(2)	0,5581 (9)	0,1656 (25)	0,3169 (8)	6,6 (0,4)
O(1)	0,3277 (20)	0,5486 (70)	0,4949 (19)	8,8 (1,2)
O(2)	0,3281 (17)	-0,0454 (55)	0,5748 (17)	6,3 (1,0)
O(3)	0,3819 (19)	-0,0205 (60)	0,3970 (19)	6,9 (1,0)
O(4)	0,4384 (17)	0,5266 (51)	0,6192 (16)	4,6 (0,9)
O(5)	0,5203 (19)	-0,0305 (63)	0,6469 (19)	7,6 (1,1)
O(6)	0,6334 (18)	0,4177 (57)	0,5596 (17)	6,5 (1,0)
C(1)	0,3598 (30)	0,3981 (90)	0,4961 (27)	7,6 (1,7)
C(2)	0,3586 (23)	0,0428 (68)	0,5413 (23)	3,6 (1,1)
C(3)	0,3969 (28)	0,0639 (89)	0,4386 (28)	5,8 (1,6)
C(4)	0,4649 (25)	0,4109 (73)	0,5896 (25)	4,7 (1,3)
C(5)	0,5235 (24)	0,0887 (71)	0,6178 (23)	3,3 (1,2)
C(6)	0,5844 (29)	0,3434 (90)	0,5603 (28)	6,2 (1,6)
C(7)	0,5502 (27)	0,3481 (80)	0,2664 (26)	5,4 (1,4)
C(8)	0,5313 (27)	0,5249 (82)	0,2933 (26)	5,2 (1,5)
C(9)	0,5246 (20)	0,5473 (58)	0,3498 (20)	1,9 (0,9)
C(10)	0,5330 (19)	0,3414 (53)	0,3696 (19)	1,3 (0,8)
C(11)	0,5364 (23)	0,2461 (64)	0,4254 (23)	2,7 (1,1)
C(12)	0,5598 (28)	0,0689 (88)	0,4505 (27)	5,9 (1,6)
C(13)	0,5434 (20)	-0,0110 (57)	0,4957 (22)	3,2 (1,0)
C(14)	0,4781 (23)	-0,0128 (69)	0,5123 (23)	3,3 (1,2)

TABLEAU I (suite)

Molécule II	x	y	z	B(Å ²)
Fe(3)	0,3363 (4)	0,2988 (10)	0,2610 (4)	3,3 (0,2)
Fe(4)	0,2373 (4)	0,2429 (10)	0,2065 (4)	3,4 (0,2)
S(3)	0,2592 (7)	0,0819 (17)	0,2884 (6)	3,4 (0,3)
S(4)	0,1907 (9)	0,3270 (26)	0,4450 (8)	7,6 (0,5)
O(7)	0,4118 (17)	-0,0794 (57)	0,2676 (17)	6,0 (1,0)
O(8)	0,4159 (16)	0,5285 (50)	0,1843 (17)	5,0 (0,9)
O(9)	0,3677 (18)	0,5108 (59)	0,3643 (17)	6,6 (1,0)
O(10)	0,3093 (18)	-0,0543 (58)	0,1446 (18)	5,9 (1,0)
O(11)	0,2246 (15)	0,5045 (48)	0,1042 (16)	4,4 (0,9)
O(12)	0,1129 (19)	0,0641 (59)	0,2006 (18)	6,8 (1,1)
C(15)	0,3902 (21)	0,0747 (61)	0,2609 (21)	2,5 (1,0)
C(16)	0,3853 (25)	0,4436 (74)	0,2107 (25)	5,2 (1,2)
C(17)	0,3591 (25)	0,4355 (74)	0,3268 (23)	3,8 (1,3)
C(18)	0,2819 (26)	0,0628 (82)	0,1750 (27)	5,3 (1,5)
C(19)	0,2289 (25)	0,3916 (78)	0,1464 (24)	4,8 (1,4)
C(20)	0,1643 (24)	0,1432 (72)	0,2047 (24)	3,6 (1,2)
C(21)	0,2012 (28)	0,1350 (83)	0,4964 (27)	5,6 (1,4)
C(22)	0,2197 (29)	-0,0626 (95)	0,4715 (28)	6,4 (1,7)
C(23)	0,2242 (21)	-0,0701 (66)	0,4083 (22)	2,9 (1,2)
C(24)	0,2149 (24)	0,1402 (72)	0,3924 (24)	5,0 (1,3)
C(25)	0,2155 (26)	0,2410 (81)	0,3353 (26)	5,2 (1,5)
C(26)	0,1904 (26)	0,4304 (73)	0,3169 (24)	3,6 (1,3)
C(27)	0,2055 (19)	0,5133 (53)	0,2610 (20)	2,1 (0,9)
C(28)	0,2740 (21)	0,4940 (67)	0,2444 (22)	2,4 (1,1)

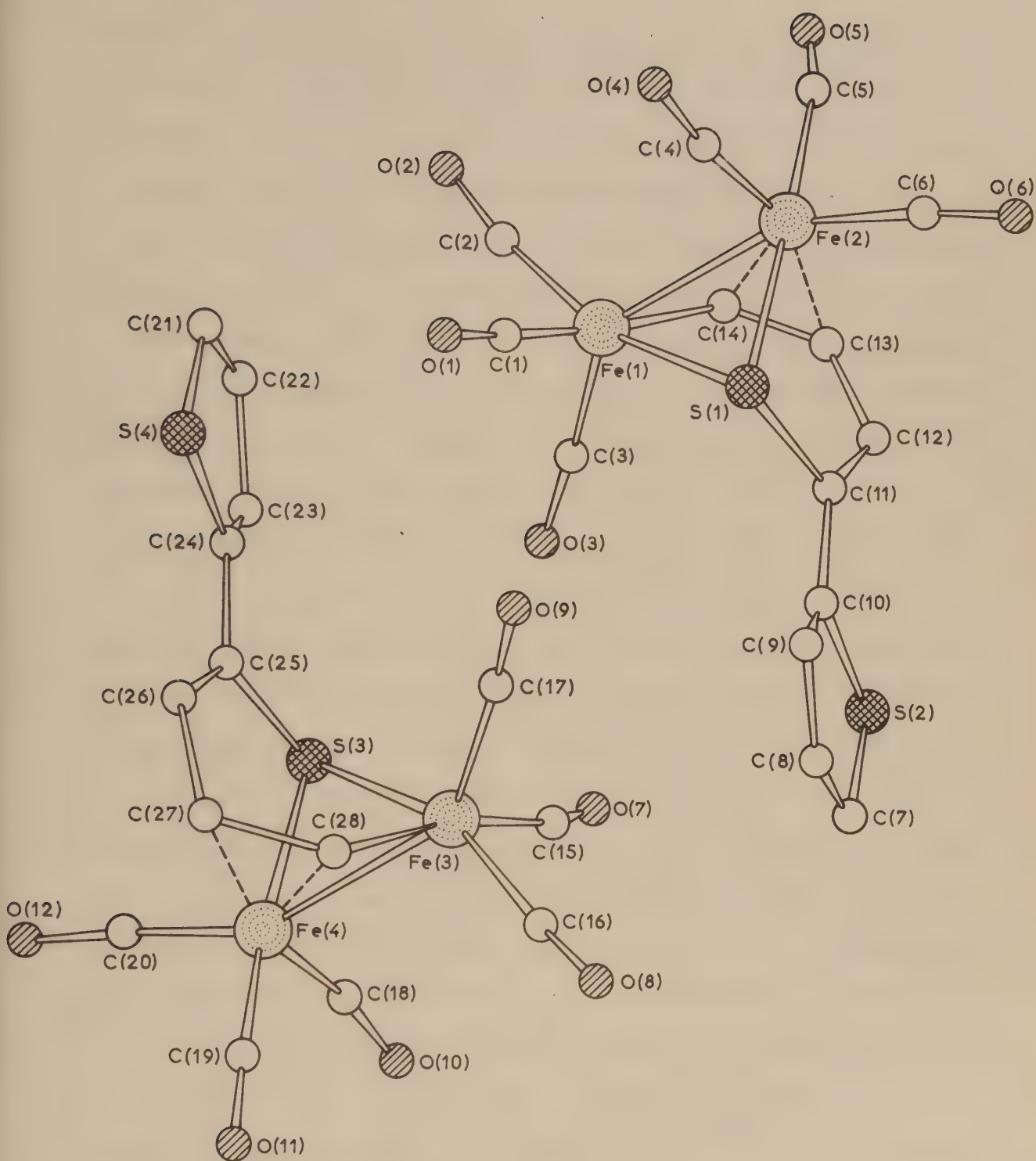


Fig. 1 - Projection des deux molécules indépendantes de $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$ sur le plan (a,c) .

rences significatives. Nous décrirons dans la suite du texte la structure de la première molécule, mais les valeurs des distances et angles indiqués constituent la moyenne de celles obtenues pour les deux molécules.

La structure moléculaire de $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$ est en accord avec le modèle (A) proposé par MANUEL et MEYER [1], décrit dans l'introduction. Elle consiste en deux groupements $Fe(CO)_3$ liés par une liaison métal-métal de longueur moyenne 2,547 (8) Å. Le ligande organique réactionnel, le dithiényl-2,2', est lié à ces deux groupements $Fe(CO)_3$ par l'intermédiaire d'un seul des cycles thiophène. Une des deux liaisons S-C de ce cycle a été détruite, et l'atome de fer Fe(1) s'est intercalé entre le soufre S(1) et le carbone C(14), pour donner un métallocycle à six atomes. L'atome de fer Fe(2) est lié à ce métallocycle d'une part par l'intermédiaire de S(1), et d'autre part par une liaison dissymétrique avec les deux atomes de carbone adjacents C(13) et C(14). La liaison Fe(1)-Fe(2) est donc doublement pontée, d'une part par l'atome de soufre S(1), et d'autre part par la liaison C(13)-C(14), mais de manière non symétrique, car seul l'atome C(14) est lié aux deux atomes de fer. Les distances moyennes (calculées sur les deux molécules) sont respectivement de 1,89 (4) Å pour Fe(1)-C(14), 2,00 (4) Å pour Fe(2)-C(14) et 2,21 (3) Å pour Fe(2)-C(13). Le soufre est équidistant des deux atomes de fer, la moyenne des distances Fe-S étant de 2,254 (8) Å.

La moyenne des distances Fe-C(O) est de 1,76 (2) Å, et celle des distances C-O de 1,15 (2) Å. Ces valeurs sont normales, mais la dispersion des résultats est grande. Il en est de même pour les angles Fe-C-O dont la moyenne est de 172,1 (0,8)°, valeur relativement faible, sans doute liée à la mauvaise précision. Les cycles thiophène non complexés présentent des distances et angles à peu près normaux, mais là aussi la

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

a) Distances interatomiques (Å)

Molécule I		Molécule II	
Fe(1)-Fe(2)	2,543 (11)	Fe(3)-Fe(4)	2,550 (12)
Fe(1)-S(1)	2,268 (14)	Fe(3)-S(3)	2,254 (15)
Fe(2)-S(1)	2,223 (17)	Fe(4)-S(3)	2,271 (16)
Fe(1)-C(14)	1,91 (5)	Fe(3)-C(28)	1,87 (5)
Fe(2)-C(13)	2,18 (4)	Fe(4)-C(27)	2,25 (4)
Fe(2)-C(14)	2,02 (5)	Fe(4)-C(28)	1,98 (5)
S(1)-C(11)	1,81 (5)	S(3)-C(25)	1,78 (6)
S(2)-C(7)	1,68 (6)	S(4)-C(21)	1,74 (6)
S(2)-C(10)	1,77 (4)	S(4)-C(24)	1,80 (6)
C(7)-C(8)	1,34 (8)	C(21)-C(22)	1,43 (8)
C(8)-C(9)	1,38 (8)	C(22)-C(23)	1,53 (9)
C(9)-C(10)	1,38 (5)	C(23)-C(24)	1,38 (6)
C(10)-C(11)	1,48 (7)	C(24)-C(25)	1,52 (8)
C(11)-C(12)	1,36 (7)	C(25)-C(26)	1,38 (7)
C(12)-C(13)	1,33 (8)	C(26)-C(27)	1,48 (7)
C(13)-C(14)	1,27 (7)	C(27)-C(28)	1,55 (6)
Fe(1)-C(1)	1,76 (6)	Fe(3)-C(15)	1,83 (4)
Fe(1)-C(2)	1,78 (5)	Fe(3)-C(16)	1,85 (6)
Fe(1)-C(3)	1,70 (7)	Fe(3)-C(17)	1,87 (5)
Fe(2)-C(4)	1,69 (5)	Fe(4)-C(18)	1,67 (6)
Fe(2)-C(5)	1,84 (5)	Fe(4)-C(19)	1,73 (6)
Fe(2)-C(6)	1,72 (6)	Fe(4)-C(20)	1,71 (5)
C(1)-O(1)	1,17 (7)	C(15)-O(7)	1,08 (5)
C(2)-O(2)	1,18 (6)	C(16)-O(8)	1,06 (7)
C(3)-O(3)	1,18 (8)	C(17)-O(9)	1,04 (7)
C(4)-O(4)	1,17 (6)	C(18)-O(10)	1,20 (7)
C(5)-O(5)	1,03 (7)	C(19)-O(11)	1,24 (7)
C(6)-O(6)	1,16 (7)	C(20)-O(12)	1,23 (6)

TABLEAU II (suite)

b) Angles de liaison (°)

Molécule I		Molécule II	
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	69,0 (0,3)	Fe(3)-S(3)-Fe(4)	68,6 (0,3)
Fe(1)-C(14)-Fe(2)	80,5 (1,7)	Fe(3)-C(28)-Fe(4)	82,9 (1,7)
S(1)-Fe(1)-C(14)	82,3 (1,3)	S(3)-Fe(3)-C(28)	85,0 (1,3)
S(1)-Fe(2)-C(14)	81,1 (1,3)	S(3)-Fe(4)-C(28)	82,0 (1,3)
Fe(1)-C(1)-O(1)	175,6 (2,0)	Fe(3)-C(15)-O(7)	163,6 (1,6)
Fe(1)-C(2)-O(2)	170,9 (2,7)	Fe(3)-C(16)-O(8)	175,6 (1,9)
Fe(1)-C(3)-O(3)	175,4 (2,2)	Fe(3)-C(17)-O(9)	175,0 (2,6)
Fe(2)-C(4)-O(4)	171,6 (3,9)	Fe(4)-C(18)-O(10)	169,1 (2,1)
Fe(2)-C(5)-O(5)	161,1 (4,2)	Fe(4)-C(19)-O(11)	177,3 (3,0)
Fe(2)-C(6)-O(6)	173,6 (4,9)	Fe(4)-C(20)-O(12)	176,1 (1,6)
C(10)-S(2)-C(7)	94,1 (2,3)	C(24)-S(4)-C(21)	91,2 (2,8)
S(2)-C(7)-C(8)	103,7 (4,8)	S(4)-C(21)-C(22)	109,2 (4,6)
C(7)-C(8)-C(9)	126,4 (3,5)	C(21)-C(22)-C(23)	117,7 (4,7)
C(8)-C(9)-C(10)	103,6 (4,6)	C(22)-C(23)-C(24)	103,9 (4,9)
C(9)-C(10)-S(2)	111,6 (2,6)	C(23)-C(24)-S(4)	117,3 (3,7)

faible précision empêche une discussion plus poussée et une comparaison avec les structures du dithiényl-2,2' [7] ou du thiophène [8] [9]. Les cycles thiophène libres peuvent être considérés comme plans dans la limite de précision expérimentale. L'écart maximum aux plans moyens des deux cycles est de 0,07 Å (tableau 3). Ces deux cycles sont quasiment parallèles, l'angle entre leurs normales étant de 2°. Les atomes issus du second cycle thiophène inclus dans le métallocycle s'écartent du plan moyen défini par le cycle libre, en particulier S(1) et C(14) nettement décalés vers Fe(1). Le métallocycle n'est pas plan et présente une torsion importante en direction de l'atome de fer. Celle-ci peut être caractérisée par l'angle entre le plan moyen du cycle libre et le plan moyen défini par les atomes Fe(1), S(1), C(13) et C(14) qui est en moyenne de 108,5° pour les deux molécules.

Les distances moyennes Fe-Fe et Fe-S, ainsi que les angles Fe-S-Fe (moyenne : 88,8 (0,2)° pour les deux molécules) sont en bon accord avec les valeurs correspondantes obtenues dans des dérivés binucléaires du fer carbonyle à liaison métal-métal pontée par deux atomes de soufre [10] [11] [12], et ceci bien que dans la présente structure il y ait un seul atome de soufre ponteur, l'autre pont étant constitué par deux atomes de carbone liés de manière dissymétrique aux atomes de fer. Dans la structure de $C_5H_4N(CO)_6Fe_2\mu_4S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$ [13], nous trouvons une longueur de 2,598 (1) Å pour une des liaisons Fe-Fe pontée par un atome de soufre d'une part, et une liaison C-N symétrique par rapport aux deux atomes de fer d'autre part. Dans la structure de $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$ [5] où la liaison Fe-Fe est pontée par un soufre d'une part, et par un azote de l'autre, la longueur de la liaison métal-métal est de 2,411 (1) Å.

TABLEAU III

DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS DES CYCLES THIOPHENE.

Plan I : Plan du cycle S(2), C(7), C(8), C(9), C(10)

$$\text{Equation du plan : } -0,9543 X - 0,2646 Y - 0,1387 Z + 12,9226 = 0^{(*)}$$

Fe(1)	2,37	C(7)	0,03	C(11)	-0,05
Fe(2)	0,04	C(8)	0,04	C(12)	-0,33
S(1)	0,48	C(9)	-0,05	C(13)	0,20
S(2)	-0,01	C(10)	0,05	C(14)	1,29

Plan II : Plan du cycle S(4), C(21), C(22), C(23), C(24)

$$\text{Equation du plan : } -0,9596 X - 0,2629 Y - 0,1004 Z + 5,6053 = 0^{(*)}$$

Fe(3)	-2,54	C(21)	-0,02	C(25)	-0,10
Fe(4)	-0,25	C(22)	-0,03	C(26)	0,15
S(3)	-0,64	C(23)	0,05	C(27)	-0,16
S(4)	0,01	C(24)	-0,07	C(28)	-1,52

(*) X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux
a, c* Λ a, c*

Dans le complexe $\text{cis}-(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{SO}_2$ où les deux atomes de fer sont pontés par un atome de soufre d'une part, et un carbone d'un CO d'autre part, la distance moyenne Fe-Fe est de $2,591(1) \text{ \AA}$ [14]. Dans cet article, il est signalé que cette distance est plus longue que celle que l'on trouve dans des dérivés binucléaires ayant deux atomes de carbone de groupements CO comme atomes ponteurs, où la liaison fer-fer a une longueur comprise entre $2,508$ et $2,534 \text{ \AA}$ pour quatre dérivés.

La longueur de la liaison fer-fer dans les dérivés binucléaires du fer carbonyle doublement pontés semble donc pouvoir varier dans des limites importantes, d'une part selon la nature des atomes ponteurs, et d'autre part selon que chaque pont est constitué par un atome unique ou que l'un des ponts est constitué par deux atomes liés. Dans ce cas, le fait que la liaison avec les atomes métalliques soit symétrique ou dissymétrique paraît également se répercuter sur la longueur de la liaison métal-métal.

BIBLIOGRAPHIE

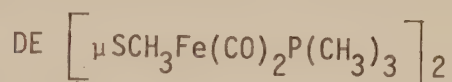
- [1] MANUEL T.A. et MEYER T.J., *Inorg. Chem.*, 3 (1964), 1049.
- [2] LE MAROUILLE J.Y., Thèse de 3ème cycle, Rennes (1972).
- [3] GERMAIN G., MAIN P. et WOOLFSON M.M., *Acta Cryst., Sect. A*, 27 (1971), 368.
- [4] PREWITT C.T., Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, (1966).
- [5] LE BORGNE G. et GRANDJEAN D., *Acta Cryst., Sect. B*, 29 (1973), 1040.
- [6] BARS O., GUILLEVIC J. et GRANDJEAN D., *J. Solid State Chem.*, 6 (1973), 48.
- [7] VISSER G.J., HEERES G.J., WOLTERS J. et VOS A., *Acta Cryst., Sect. B*, 24 (1968), 467.
- [8] BAK G., CHRISTENSEN D., HANSEN-NYGAARD L. et RASTRUP-ANDERSEN J., *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961), 58.
- [9] BONHAM R.A. et MOMANY F.A., *J. Phys. Chem.*, 67 (1963), 2474.
- [10] DAHL L.F. et WEI C.H., *Inorg. Chem.*, 2 (1963), 328.
- [11] WEBER H.P. et BRYAN R.F., *J. Chem. Soc. A*, (1967), 182.
- [12] COLEMAN J.M., WOJCICKI A., POLLICK P.J. et DAHL L.F., *Inorg. Chem.*, 6 (1967), 1236.

[13] LE BORGNE G. et GRANDJEAN D., J. Organometal. Chem., 92 (1975), 381.

[14] CHURCHILL M.R. et KALRA K.L., Inorg. Chem., 12 (1973), 1650.

CHAPITRE IV

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE



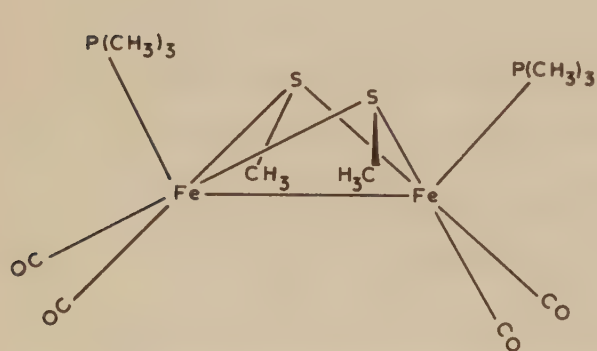
I. - INTRODUCTION

Alors que plusieurs structures sont connues pour les dérivés du fer carbonyle comportant un squelette Fe_2S_2 , c'est-à-dire un double pont soufre symétrique entre deux groupements $\text{Fe}(\text{CO})_3$ liés par une liaison métal-métal, par exemple $\left[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3 \right]_2$ [1], $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSFe}(\text{CO})_3 \right]_2$ [2] et $\left[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6 \right]_2\text{S}$ [3], il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude structurale de dérivés analogues où l'un des CO de chaque trépied $\text{Fe}(\text{CO})_3$ est remplacé par un ligand phosphine L. La présente détermination de la structure de $\left[\mu \text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3 \right]_2$ avec $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ apporte une base de comparaison des deux types de dérivés,

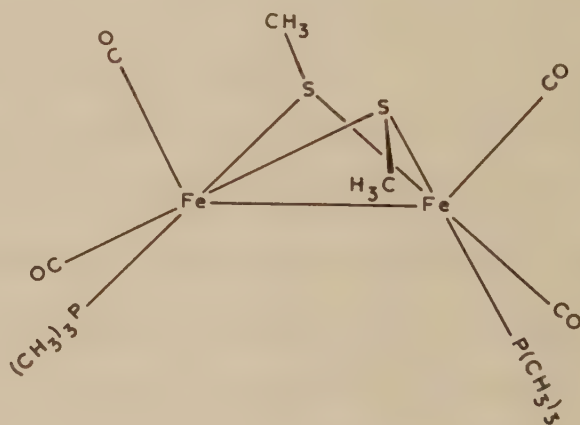
notamment quant à l'influence de L sur le reste de la structure. Elle permet aussi de vérifier l'hypothèse structurale des auteurs qui ont préparé ce composé, quant à l'isomère obtenu [4], car plusieurs isomères sont possibles suivant la position des ligandes L d'une part, et des CH_3 portés par les atomes de soufre d'autre part, relativement à la liaison métal-métal [5].

II. - PREPARATION ET HYPOTHESE DE STRUCTURE

Le dérivé $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ a été préparé par Fauvel, Mathieu et Poilblanc [4] par action d'un léger excès de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ sur $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ en solution dans l'hexane, à reflux pendant dix heures. Les cristaux, obtenus par recristallisation dans l'hexane, sont de couleur rouge-brun, de formes variables mais avec des faces nettes, stables à l'air. La structure proposée par les auteurs pour l'isomère obtenu, à partir d'études IR et RMN, est représentée ci-dessous (A).



(A)



(B)

Cet isomère a les groupements méthyle des SCH_3 en disposition syn, et les deux ligandes $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ en trans par rapport à la liaison métal-

métal, substitués en position axiale sur chaque atome de fer. Un autre isomère (B), où les SCH_3 sont disposés en anti et les ligandes L substitués en position équatoriale, existe en solution, en équilibre avec le précédent, mais il n'a pas encore pu être isolé à l'état cristallin.

III. - PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux de l'isomère (A) nous ont été fournis par Fauvel, Mathieu et Poilblanc. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions hkl mesurés sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Fe}_2$; $M = 470,09$.

Système quadratique : $a = b = 13,278 (2)$, $c = 23,942 (7) \text{ \AA}$;
 $V = 4221 \text{ \AA}^3$; $d_c = 1,48$; $Z = 8$.

Groupe de Laue : $4/mmm$.

Groupe spatial : $P4_12_12$ (ou $P4_32_12$ énantiomorphe). La structure a été résolue dans le premier groupe et nous n'avons pas déterminé la structure absolue.

L'enregistrement de 6429 réflexions dans l'intervalle $2 < \theta < 30^\circ$, avec équivalentes en hkl et $kh l$, a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, avec un monocristal dont la dimension maximale correspond à un $\mu R < 1$ pour la radiation utilisée ($\text{MoK}\alpha = 0,71069 \text{ \AA}$). Les corrections d'absorption ont été négligées. Les caractéristiques de

l'enregistrement sont les suivantes :

- monochromateur graphite
- balayage ω -2 θ
- angle de balayage : $S = 0,90 + 0,30 \operatorname{tg} \theta$ (en degrés)
- ouverture du compteur : $D = 2,50 + 0,40 \operatorname{tg} \theta$ (en mm)

Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées, après corrections de Lorentz-polarisation et rejet des plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 1$, à l'aide du programme MAXE [6]. Nous disposons finalement de 2222 réflexions indépendantes non nulles.

IV. - DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les six atomes lourds (2 Fe, 2 S et 2 P) de la molécule qui constitue l'unité asymétrique de la maille ont été localisés par utilisation de la méthode de multirésolution à l'aide du programme MULTAN [7]. Certains atomes d'oxygène et de carbone apparaissent également sur la synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés E de la série de phases présentant la meilleure "figure de mérite". Mais leurs positions, ainsi que celles des atomes d'oxygène et de carbone manquants, n'ont pu être obtenues avec certitude que par une suite de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles calculées avec la contribution des atomes lourds. L'affinement des coordonnées et des facteurs de température isotropes des 22 atomes indépendants de la molécule (hydrogènes non compris) conduit à un facteur $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ de 0,097.

Les affinements par moindres carrés sont effectués à l'aide d'un programme dérivé du programme SFLS-5 [8]. La fonction minimisée

est $\sum \omega (|F_o| - K |F_c|)^2$. Les facteurs de diffusion atomiques employés, les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale pour les atomes de Fe, S et P, ainsi que la pondération utilisée sont décrits dans un précédent mémoire [9].

Bien que leurs positions n'aient pas toutes été vérifiées sur une synthèse de Fourier-différence, nous avons introduit dans l'affinement la contribution des 24 atomes d'hydrogène, dans des positions calculées suivant une géométrie tétraédrique pour les groupements méthyle et maintenues fixes dans la suite des calculs. Cette contribution des atomes d'hydrogène abaisse significativement le facteur R et rend plus homogène l'ensemble des distances et angles de liaison des autres atomes. Le passage aux facteurs de température anisotropes pour les 22 atomes non-hydrogènes et l'introduction d'un seuil de rejet portant essentiellement sur les taches faibles pour lesquelles $\left| \frac{F_o}{F_c} \right| > 2$ (ou $\left| \frac{F_c}{F_o} \right| > 2$) conduisent, après deux derniers cycles d'affinement des coordonnées et des β_{ij} des 22 premiers atomes, à une valeur finale $R = 0,058$ pour 2156 réflexions indépendantes non affectées par le critère de rejet précédent. Le facteur pondéré $R'' = \left[\sum \omega (|F_o| - K |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2 \right]^{1/2}$ est de 0,050. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur les paramètres sont toutes inférieures à 20 % des écarts-types correspondants.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique finaux des 22 atomes non-hydrogènes sont donnés dans le tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. Nous ne donnons pas les positions des atomes d'hydrogène, car leurs coordonnées n'ont été ni affinées, ni vérifiées sur une Fourier-différence. La numérotation des atomes correspond à celle des figures 1 et 2, vues de la molécule suivant

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme :

$$\exp \left[-(h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2 h k b_{12} + 2 h l b_{13} + 2 k l b_{23}) \right]$$

	x	y	z	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Fe(1)	3265,1 (0,8)	1894,3 (0,8)	2081,6 (0,4)	53,7 (0,7)	44,3 (0,7)	12,1 (0,2)	2,5 (0,6)	-0,3 (0,6)	0,2 (0,3)
Fe(2)	3503,1 (0,9)	2584,2 (0,8)	3052,2 (0,4)	60,3 (0,8)	45,7 (0,7)	12,7 (0,2)	0,2 (0,6)	1,9 (0,3)	0 (0,3)
S(1)	2638 (2)	3401 (2)	2373,3 (0,8)	82 (2)	49 (1)	16,3 (0,4)	12 (1)	-1,4 (0,6)	0,7 (0,6)
S(2)	4646 (2)	2784 (2)	2355,8 (0,8)	64 (1)	64 (2)	15,6 (0,4)	-13 (1)	3,4 (0,6)	-1,7 (0,6)
P(1)	3299 (2)	2166 (2)	1163,4 (0,8)	58 (1)	64 (1)	13,5 (0,4)	0 (1)	1,7 (0,6)	-0,1 (0,6)
P(2)	3774 (2)	3920 (2)	3585,3 (0,9)	71 (2)	61 (2)	17,0 (0,4)	-4 (1)	3,7 (0,7)	-6,8 (0,7)
O(1)	1370 (4)	830 (5)	2162 (3)	61 (4)	104 (6)	34 (2)	-24 (4)	4 (2)	6 (3)
O(2)	4287 (5)	-22 (5)	2096 (3)	90 (5)	63 (4)	45 (2)	21 (4)	-2 (3)	-1 (3)
O(3)	1742 (5)	1933 (5)	3670 (3)	86 (5)	109 (6)	30 (2)	-12 (5)	20 (2)	8 (3)
O(4)	4768 (6)	1167 (6)	3644 (3)	114 (6)	102 (6)	32 (2)	20 (5)	-2 (3)	17 (3)
C(1)	2111 (6)	1260 (6)	2136 (3)	49 (5)	70 (6)	17 (2)	3 (5)	3 (2)	5 (3)
C(2)	3891 (6)	730 (6)	2090 (3)	61 (5)	46 (5)	20 (2)	2 (4)	2 (3)	5 (3)
C(3)	2436 (7)	2192 (6)	3418 (3)	67 (6)	60 (6)	15 (2)	6 (5)	-2 (3)	0 (3)
C(4)	4256 (7)	1737 (7)	3406 (3)	82 (7)	66 (7)	16 (2)	14 (6)	2 (3)	4 (3)
C(5)	1292 (7)	3405 (7)	2485 (4)	80 (7)	87 (8)	26 (2)	33 (6)	-8 (3)	-8 (3)
C(6)	5786 (6)	2040 (8)	2441 (4)	49 (5)	127 (9)	26 (2)	-5 (6)	3 (3)	-4 (4)
C(7)	4475 (8)	2538 (10)	871 (4)	76 (8)	217 (13)	22 (2)	-7 (9)	11 (3)	3 (5)
C(8)	2499 (9)	3168 (9)	915 (3)	162 (11)	173 (11)	15 (2)	85 (9)	0 (4)	17 (4)
C(9)	2963 (13)	1119 (10)	734 (4)	352 (20)	116 (11)	19 (2)	-106 (12)	4 (5)	-12 (4)
C(10)	2688 (8)	4649 (9)	3731 (5)	82 (9)	124 (10)	62 (4)	10 (7)	-1 (5)	-54 (5)
C(11)	4256 (9)	3683 (9)	4277 (4)	206 (13)	121 (11)	17 (2)	-1 (9)	-24 (4)	-7 (4)
C(12)	4645 (10)	4859 (8)	3330 (5)	158 (12)	97 (9)	32 (3)	-61 (8)	27 (5)	-12 (4)

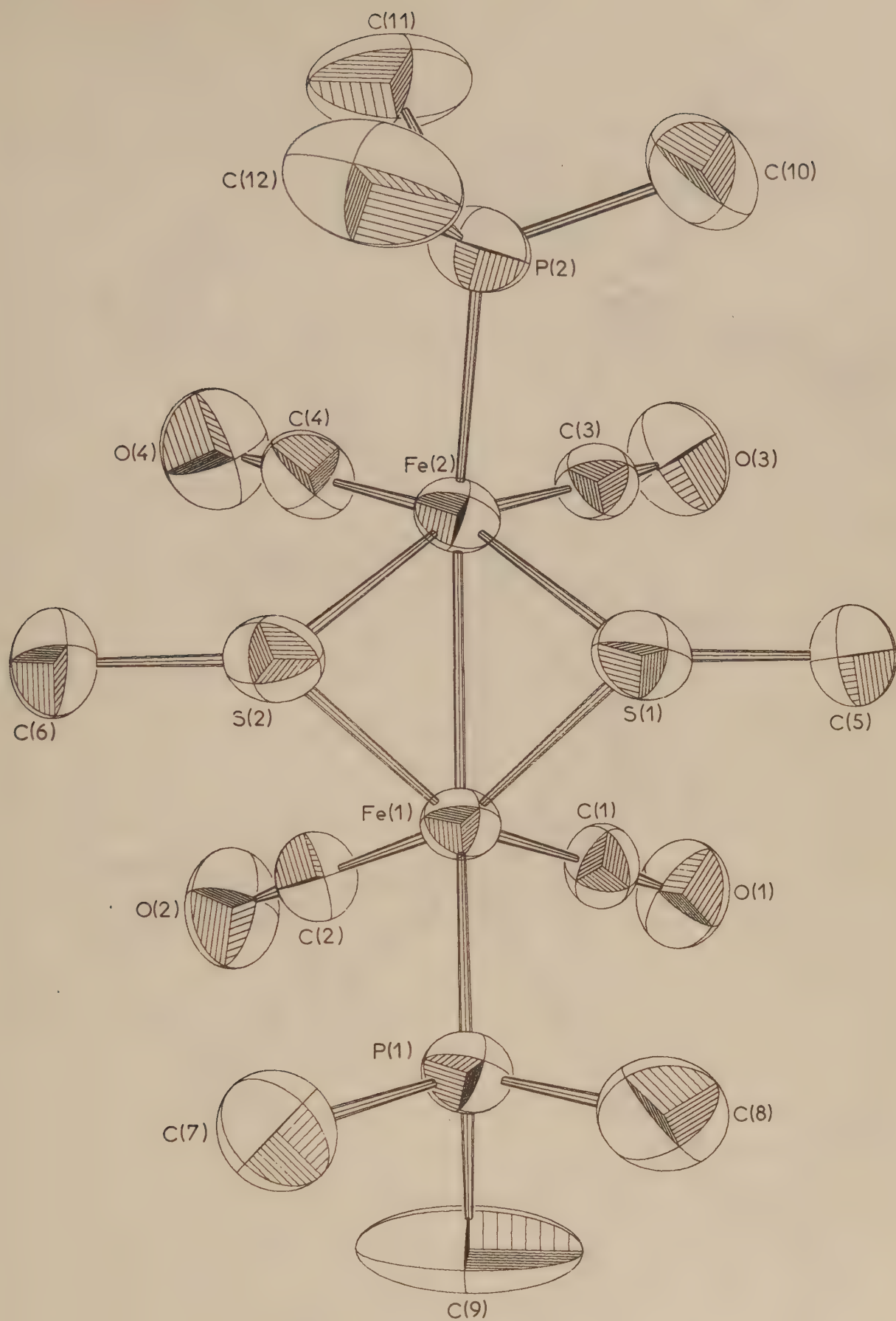


Fig. 1 - Vue de la molécule de $\left[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\right]_2$ montrant la pseudo-symétrie C_{2v} .

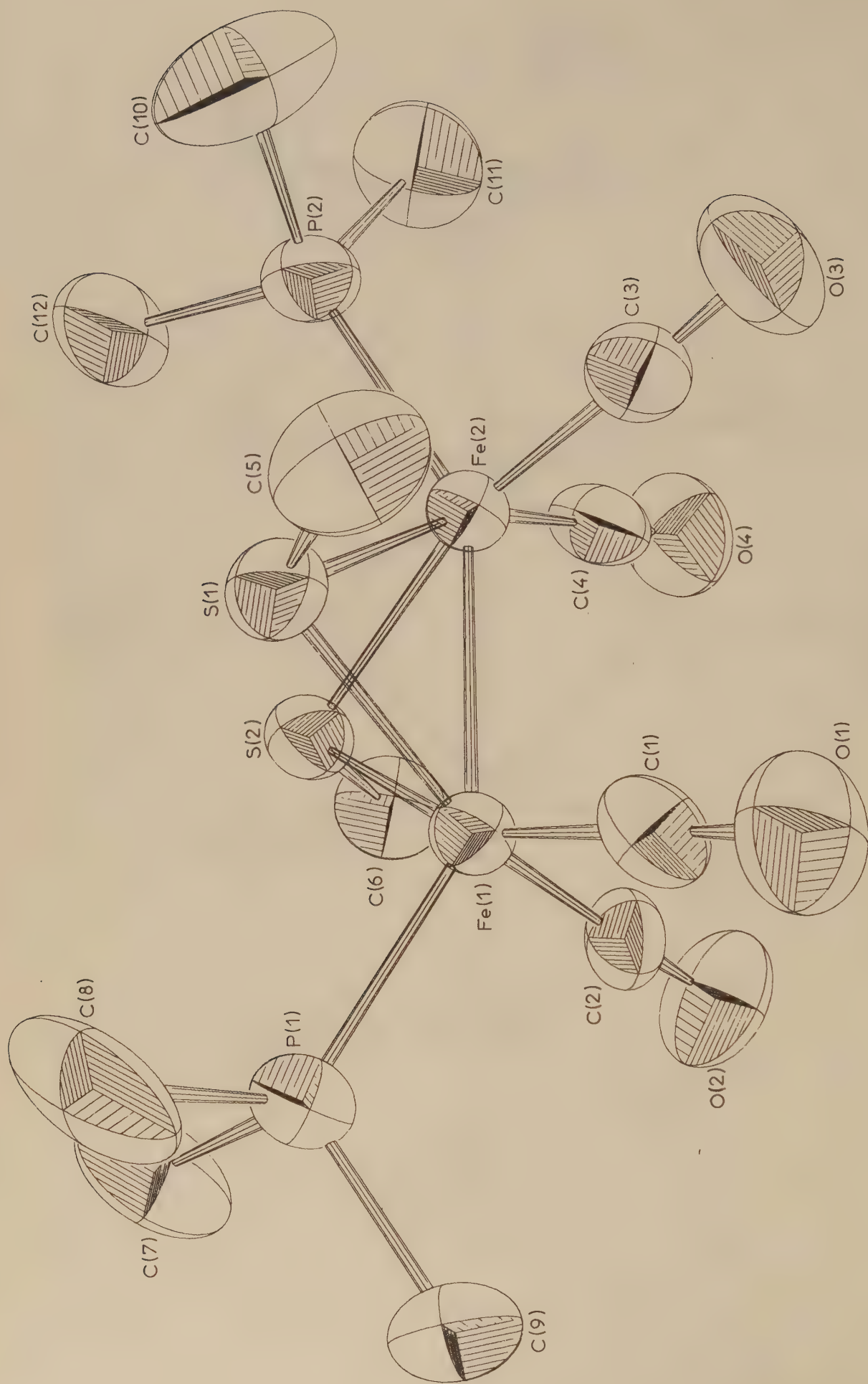


Fig. 2 - Vue de la molécule de $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ montrant la disposition des groupements SCH_3 et $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ relativement à la liaison fer-fer.

deux directions pratiquement perpendiculaires dessinées à l'aide du programme ORTEP [10]. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans le tableau 2.

V. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

La structure moléculaire de $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ confirme parfaitement l'hypothèse structurale de Fauvel, Mathieu et Poilblanc [4]. Il s'agit bien de l'isomère (A) avec les deux ligandes $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ substitués en position axiale sur chaque atome de fer, et les groupements méthyle portés par les atomes de soufre ponteurs en disposition syn. La figure 2 rend particulièrement bien compte de cette disposition.

La géométrie de la molécule peut être décrite, comme dans le cas des dérivés non substitués $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$, comme résultant de la jonction des deux plans de base de deux pyramides tétragonales déformées le long de l'arête soufre-soufre. Ces pyramides sont constituées par les cinq atomes coordonnés à chaque atome de fer : deux atomes de soufre ponteurs, deux atomes de carbone des groupements CO et un atome de phosphore. Les atomes de fer sont déplacés de leur plan de base respectivement de 0,33 et 0,27 Å en direction des atomes apicaux P(1) et P(2). L'angle dièdre des plans Fe(1)-S(1)-S(2) et Fe(2)-S(1)-S(2) est de 90,9°. Les deux atomes de fer sont de plus liés par une liaison métal-métal de longueur 2,518 (1) Å. Il est intéressant de comparer cette géométrie à celle que l'on trouve dans les dérivés analogues à groupement ponteur Fe_2S_2 , sans liaison directe S-S et sans ligandes phosphines. Les principales caractéristiques structurales en sont indiquées dans le tableau 3. On constate que la substitution d'un CO sur chaque atome de fer par le ligande $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ n'affecte pas de manière signi-

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

a) Distances interatomiques (Å)

Fe(1)-Fe(2)	2,518 (1)	C(1)-O(1)	1,139 (10)
Fe(1)-S(1)	2,276 (2)	C(2)-O(2)	1,129 (10)
Fe(1)-S(2)	2,278 (2)	C(3)-O(3)	1,154 (10)
Fe(2)-S(1)	2,267 (2)	C(4)-O(4)	1,166 (11)
Fe(2)-S(2)	2,270 (2)	S(1)-C(5)	1,807 (9)
Fe(1)-P(1)	2,228 (2)	S(2)-C(6)	1,819 (9)
Fe(2)-P(2)	2,215 (2)	P(1)-C(7)	1,781 (10)
S(1)-S(2)	2,790 (3)	P(1)-C(8)	1,804 (11)
Fe(1)-C(1)	1,754 (8)	P(1)-C(9)	1,786 (12)
Fe(1)-C(2)	1,755 (7)	P(2)-C(10)	1,772 (11)
Fe(2)-C(3)	1,745 (8)	P(2)-C(11)	1,804 (9)
Fe(2)-C(4)	1,726 (8)	P(2)-C(12)	1,807 (12)

TABLEAU II (suite)

b) Angles de liaison (°)

Fe(1)-S(1)-Fe(2)	67,31 (0,09)	Fe(1)-P(1)-C(7)	116,7 (0,3)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67,22 (0,09)	Fe(1)-P(1)-C(8)	115,7 (0,3)
S(1)-Fe(1)-S(2)	75,56 (0,07)	Fe(1)-P(1)-C(9)	115,9 (0,4)
S(1)-Fe(2)-S(2)	75,91 (0,07)	Fe(2)-P(2)-C(10)	114,8 (0,3)
Fe(1)-S(1)-C(5)	114,2 (0,3)	Fe(2)-P(2)-C(11)	116,6 (0,3)
Fe(2)-S(1)-C(5)	113,4 (0,2)	Fe(2)-P(2)-C(12)	117,5 (0,3)
Fe(1)-S(2)-C(6)	114,9 (0,3)	C(7)-P(1)-C(8)	100,5 (0,5)
Fe(2)-S(2)-C(6)	114,2 (0,3)	C(8)-P(1)-C(9)	103,7 (0,6)
Fe(1)-C(1)-O(1)	178,4 (0,7)	C(9)-P(1)-C(7)	102,1 (0,6)
Fe(1)-C(2)-O(2)	179,5 (0,7)	C(10)-P(2)-C(11)	101,7 (0,5)
Fe(2)-C(3)-O(3)	178,6 (0,7)	C(11)-P(2)-C(12)	101,8 (0,5)
Fe(2)-C(4)-O(4)	179,7 (0,7)	C(12)-P(2)-C(10)	102,2 (0,5)

ficative les caractéristiques géométriques du groupement ponteur Fe_2S_2 . Les principales différences avec le dérivé le plus proche, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ [1] portent sur l'angle moyen S-Fe-S ainsi que sur l'angle dièdre entre les plans $(\text{Fe}_1-\text{S}_1-\text{S}_2)$ et $(\text{Fe}_2-\text{S}_1-\text{S}_2)$. Mais il est à remarquer que les valeurs observées pour ces deux angles dans ce dérivé sont également plus grandes que les valeurs correspondantes dans les trois autres dérivés non substitués figurant dans le tableau 3. Ceci tient sans doute en partie à la distance non-liante S...S plus grande dans ce premier dérivé que dans les quatre autres.

Considérons maintenant l'influence de la substitution d'un CO de chaque trépied $\text{Fe}(\text{CO})_3$ par le ligande $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ sur les distances Fe-C(O) et C-O des carbonyles restants. La distance moyenne Fe-C(O) est de 1,745 (4) Å dans $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ alors qu'elle est de 1,81 (2) Å dans le dérivé non substitué le plus proche $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ [1]. Dans les autres dérivés du tableau 3, la valeur moyenne Fe-C(O) est également supérieure à la valeur trouvée dans la présente structure, sauf dans le cas de $[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2$ [3], mais la faible valeur trouvée dans ce cas ne semble pas pouvoir se justifier, et est vraisemblablement due à la faible précision des résultats. Dans un autre dérivé dont nous avons déterminé la structure et où la précision est analogue à celle de cette étude, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [9], la distance moyenne Fe-C(O) est de 1,788 (3) Å. Le raccourcissement significatif des liaisons Fe-C(O) restantes qu'entraîne la substitution d'un CO du trépied par le ligande $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ est en accord avec le caractère π -accepteur plus faible pour les phosphines que pour CO. Un tel raccourcissement des liaisons M-C(O) a également été mis en évidence dans des dérivés du chrome carbonyle,

TABLEAU III

COMPARAISON DES PARAMETRES MOLECULAIRES DE $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ AVEC CEUX DE DERIVES DU FER CARBONYLE A GROUPEMENT Fe_2S_2^*

Références	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ [1]	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSFe}(\text{CO})_3]_2$ [2]	$[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2\text{S}$ [3]	$(\text{py})\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{-\mu_4\text{S-}}\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S(py)}$ [11]	ce travail
Fe-Fe	2,537 (10)	2,507 (5)	2,540 (5)	2,532 (1)	2,518 (1)
Fe-S	2,259 (7)	2,259 (3)	$\begin{bmatrix} 2,274 \\ 2,248 \end{bmatrix}$ (4)	$\begin{bmatrix} 2,281 \\ 2,255 \end{bmatrix}$ (1)	2,273 (1)
S...S	2,932 (14)	2,876 (7)	2,817 (6)	2,804 (2)	2,790 (3)
Fe-S-Fe	68,3 (3)	67,4 (1)	68,3 (1)	67,9 (1)	67,3 (1)
S-Fe-S	81,0 (3)	78,7 (1)	77,1 (1)	76,4 (1)	75,7 (1)
Angle dièdre ($\text{Fe}_1\text{-S}_1\text{-S}_2$)- ($\text{Fe}_2\text{-S}_1\text{-S}_2$)	95,2 (5)	91,8 (5)	88,3 (3)	90,5 (3)	90,9
Fe-C(O)	1,81 (2)	1,778 (9)	1,74 (2)	1,795 (3)	1,745 (4)
C-O	1,15 (2)	1,152 (12)	1,18 (2)	1,142 (4)	1,147 (5)

* Les longueurs de liaison sont en Å et les angles de valence en degrés. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes. Les écarts-types donnés entre parenthèses sont les moyennes des écarts-types divisées par la racine carrée du nombre d'observations.

en particulier pour les CO en trans d'un ligande phosphine [12] [13]. Par contre, pour un certain nombre de dérivés mononucléaires du fer carbonyle avec des ligandes phosphines, dont les caractéristiques structurales sont tabulées par Haymore et Ibers [14], on n'observe pas d'abaissement des liaisons Fe-C(O) aussi significatif que celui qu'on a trouvé dans le cas présent. En ce qui concerne les distances C-O, la valeur moyenne dans le présent complexe : 1,147 (5) Å, n'est pas significativement différente de celle que l'on trouve dans les dérivés non substitués. Il devrait pourtant y avoir également une variation des liaisons C-O du fait de l'introduction des ligandes phosphines, mais le domaine de variation des CO est beaucoup plus petit que celui des liaisons Fe-C, et donc plus difficilement décelable sur des résultats cristallographiques. Enfin, la moyenne des angles Fe-C-O est de 179,0 (3)°, plus proche de 180° que dans la plupart des autres dérivés où cette moyenne est de 177-178°.

La distance moyenne S-C est de 1,813 (6) Å et l'angle moyen Fe-S-C de 114,2 (2)°, en bon accord avec les valeurs correspondantes dans les dérivés [1] et [3] du tableau 3. La distance moyenne Fe-P est de 2,221 (1) Å, en bon accord avec les valeurs reportées pour un certain nombre de dérivés mononucléaires du fer carbonyle avec des ligandes phosphines [14]. La distance moyenne P-C de 1,792 (4) Å est, par contre, sensiblement plus faible que les valeurs trouvées dans ces mêmes dérivés mononucléaires et que celles que l'on observe dans quelques dérivés binucléaires présentant un ou plusieurs ligandes phosphines dont les structures sont connues. En ce qui concerne les angles moyens Fe-P-C et C-P-C, respectivement de 116,2 (1)° et 102,0 (2)°, les valeurs sont en excellent accord avec celles que l'on trouve dans la littérature.

Ces angles autour de P s'écartent d'une symétrie tétraédrique idéale dans le sens usuel.

L'examen de la figure 1 montre que $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ a une symétrie moléculaire assez proche de C_{2v} , du moins dans sa partie centrale, avec deux plans de symétrie perpendiculaires approximatifs. L'écart à cette symétrie provient essentiellement des groupements $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ qui s'écartent nettement de la position éclipsée qui correspondrait à une véritable symétrie C_{2v} . Ceci peut se vérifier sur le tableau 4 qui indique les écarts des atomes aux plans moyens I et II constituant ces pseudo-plans de symétrie, l'un passant par Fe(1), Fe(2) et le milieu de S(1)-S(2), l'autre par S(1), S(2) et le milieu de Fe(1)-Fe(2). L'angle entre ces deux plans moyens est exactement de $90,0^\circ$.

L'empilement moléculaire dans le cristal de $[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ est représenté sur la figure 3. Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le tableau 5. L'empilement résulte d'interactions normales de van der Waals ; aucune des distances intermoléculaires n'est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés.

TABLEAU IV

DISTANCES ($\text{\AA}$) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE.

- Plan I : Plan défini par Fe(1), Fe(2) et le milieu de S(1)-S(2).

Equation du plan : $0,9595 X - 0,2948 Y - 0,0137 Z - 3,3326 = 0$ *

P(1)	-0,033 (2)	C(1)	-1,217 (8)	C(7)	1,323 (11)
P(2)	-0,197 (2)	C(2)	1,250 (8)	C(8)	-1,432 (12)
O(1)	-1,991 (6)	C(3)	-1,212 (9)	C(9)	-0,036 (17)
O(2)	2,047 (6)	C(4)	1,275 (9)	C(10)	-1,865 (11)
O(3)	-1,999 (7)	C(5)	-3,108 (9)	C(11)	0,485 (12)
O(4)	2,140 (8)	C(6)	3,130 (9)	C(12)	0,549 (13)

- Plan II : Plan défini par S(1), S(2) et le milieu de Fe(1)-Fe(2).

Equation du plan : $-0,1257 X - 0,3619 Y - 0,9237 Z + 7,3227 = 0$ *

P(1)	3,159 (2)	C(1)	1,642 (8)	C(7)	3,429 (10)
P(2)	-3,120 (2)	C(2)	1,701 (8)	C(8)	3,361 (9)
O(1)	1,914 (7)	C(3)	-1,696 (8)	C(9)	4,667 (10)
O(2)	1,984 (7)	C(4)	-1,753 (8)	C(10)	-3,611 (13)
O(3)	-2,014 (7)	C(5)	-0,025 (9)	C(11)	-4,617 (9)
O(4)	-2,091 (7)	C(6)	-0,022 (9)	C(12)	-3,152 (11)

* X, Y, Z sont les coordonnées en $\text{\AA}$ dans le système orthonorméa, c^{*}, a, c^{*}.

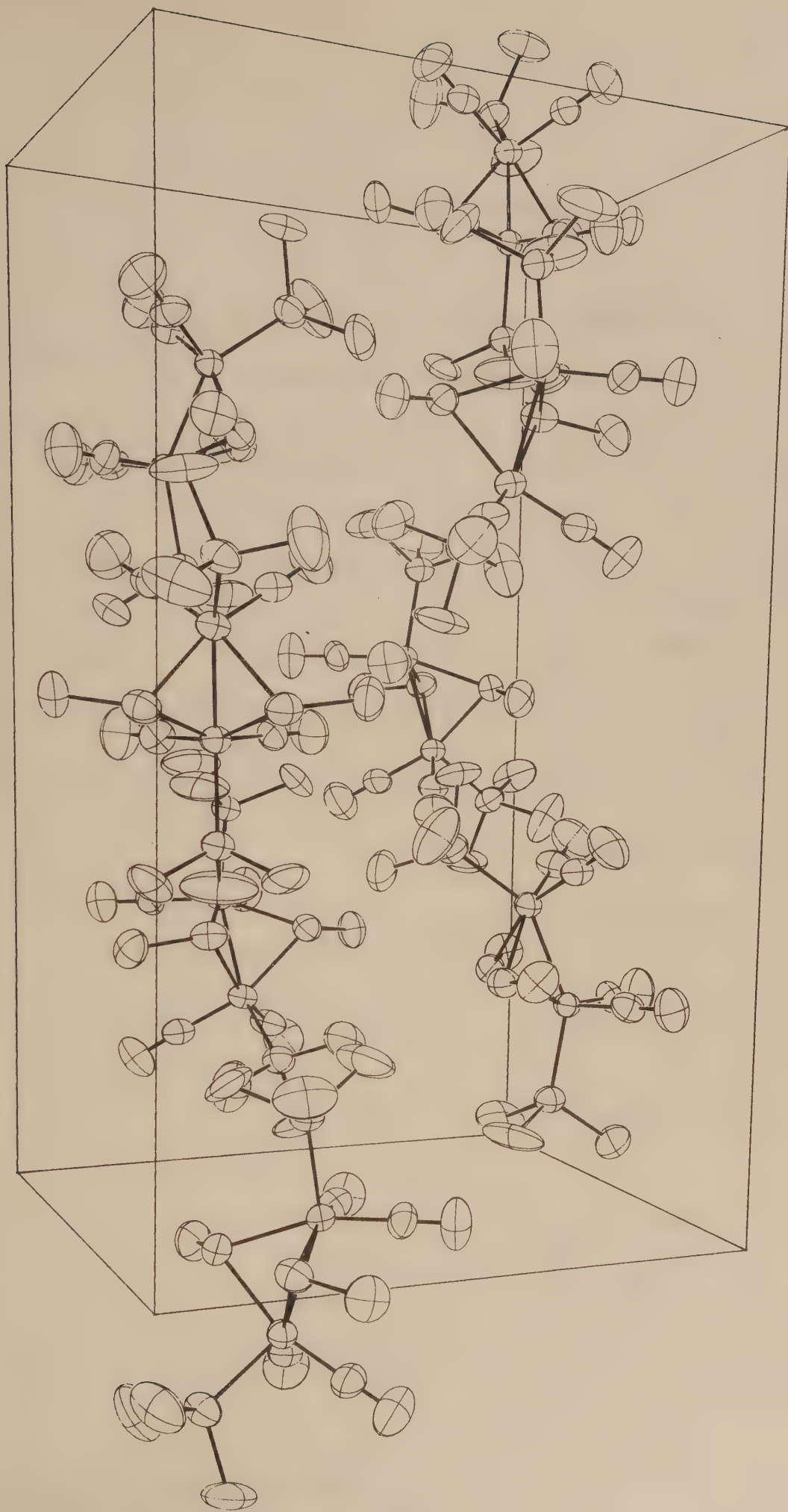


Fig. 3 - Empilement moléculaire de $\left[\mu\text{SCH}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3 \right]_2$.

TABLEAU V

DISTANCES INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES
RELATIVEMENT A LA MOLECULE I (x, y, z)^a

S(1)...C(9 ^{VI})	3,91 Å	O(3)...C(7 ^V)	3,47 Å
S(2)...C(12 ^{IV})	3,82	O(3)...C(11 ^{IX})	3,57
O(1)...C(7 ^V)	3,67	C(1)...C(7 ^V)	3,81
O(1)...C(10 ^{VIII})	3,71	C(3)...C(7 ^V)	3,59
O(1)...C(11 ^{VIII})	3,73	C(4)...C(7 ^V)	3,88
O(2)...C(5 ^{III})	3,63	C(5)...C(10 ^{VIII})	3,91
O(2)...C(8 ^{VII})	3,60	C(11)...C(11 ^{II})	3,63

a) Numérotation des molécules

II	y	, x	, $\bar{z} + 1$	VI	$\bar{x} + \frac{1}{2}$,	y + $\frac{1}{2}$,	$\bar{z} + \frac{1}{4}$
III	$\bar{y} + 1$,	$\bar{x}$	, $\bar{z} + \frac{1}{2}$	VII	$\bar{x} + \frac{1}{2}$,	y - $\frac{1}{2}$,	$\bar{z} + \frac{1}{4}$
IV	$\bar{y} + 1$,	$\bar{x} + 1$,	$\bar{z} + \frac{1}{2}$	VIII	y - $\frac{1}{2}$,	$\bar{x} + \frac{1}{2}$,	$\bar{z} - \frac{1}{4}$
V	$\bar{y} + \frac{1}{2}$,	x - $\frac{1}{2}$,	z + $\frac{1}{4}$	IX	x - $\frac{1}{2}$,	$\bar{y} + \frac{1}{2}$,	$\bar{z} + \frac{3}{4}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DAHL L.F. et WEI C.H., Inorg. Chem., 2 (1963), 328.
- [2] WEBER H.P. et BRYAN R.F., J. Chem. Soc. A, (1967), 182.
- [3] COLEMAN J.M., WOJCICKI A., POLLOCK P.J. et DAHL L.F., Inorg. Chem., 6 (1967), 1236.
- [4] FAUVEL K., MATHIEU R. et POILBLANC R., Résultats non publiés.
- [5] POILBLANC R., J. Organometal. Chem., 94 (1975), 241.
- [6] LE MAROUILLE J.Y., Thèse de 3ème cycle, Rennes, (1972).
- [7] GERMAIN G., MAIN P. et WOOLFSON M.M., Acta Cryst., Sect. A, 27 (1971), 368.
- [8] PREWITT, C.T., Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, (1966).
- [9] LE BORGNE G. et D. GRANDJEAN D., Acta Cryst., Sect. B, 29 (1973), 1040.
- [10] JOHNSON C.K., ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1965).
- [11] LE BORGNE G. et GRANDJEAN D., J. Organometal. Chem., 92 (1975), 381.
- [12] HUTTNER G. et SCHELLE S., J. Cryst. Mol. Struct., 1 (1971), 69.
- [13] GUGGENBERGER L.J., KLABUNDE U. et SCHUNN R.A., Inorg. Chem. 12 (1973), 1143.
- [14] HAYMORE B.L. et IBERS J.A., Inorg. Chem. 14 (1975), 1369.

CHAPITRE V

CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES ET NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPLEXES DU FER CARBONYLE A LIAISON METAL-METAL DOUBLEMENT PONTEE.

I. - INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de cette première partie de notre travail, les structures de nombreux complexes des métaux de transition comportant une liaison métal-métal symétriquement pontée par deux ligandes identiques X (essentiellement S et N dans la série du fer carbonyle) ont été déterminées. Nos déterminations structurales amènent de nouveaux éléments d'information, notamment sur les ponts mixtes par deux ligandes X et X' différents. L'intérêt principal de toutes ces structures réside dans le squelette central M_2XX' constitué par les deux atomes métalliques et les atomes ponteurs X et X', dont la

géométrie est caractérisée par les longueurs des liaisons M-M et M-X, par les angles M-X-M et X-M-X, par l'angle dièdre entre les deux plans (M-X-X'), et enfin par la distance X-X'.

Après avoir rappelé les principaux résultats relatifs aux quatre structures que nous avons étudiées, ainsi que les résultats bibliographiques concernant les structures des dérivés analogues du fer carbonyle, nous dégagerons les caractéristiques géométriques des squelettes M_2XX' , et nous discuterons de la nature des liaisons dans ces complexes présentant une liaison métal-métal doublement pontée.

II. - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AUX COMPOSES ETUDIES

1.- $[\mu SCH_3Fe(CO)_2P(CH_3)_3]_2$

Ce dérivé est caractéristique de ceux qui présentent un groupement ponteur Fe_2X_2 avec deux atomes X identiques (avec dans ce cas $X = S$). La liaison Fe-Fe a une longueur de 2,518 (1) Å. La valeur moyenne de la liaison Fe-S est de 2,273 (1) Å. Les angles Fe-S-Fe et S-Fe-S ont des valeurs moyennes de 67,3 (1)° et 75,7 (1)°, respectivement. L'angle dièdre $(Fe_1-S_1-S_2)-(Fe_2-S_1-S_2)$ est de 90,9°. Les deux atomes de soufre ponteurs ne sont pas liés entre eux ($S...S = 2,790$ (3) Å).

2.- $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$

Ce complexe tétranucléaire possède deux liaisons fer-fer distinctes, pontées de manière différente.

L'une de ces liaisons (Fe(3)-Fe(4)) est pontée symétriquement par deux atomes de soufre, et présente donc un groupement ponteur Fe_2S_2 .

tout-à-fait comparable à celui du dérivé précédent. La distance Fe-Fe est de 2,532 (1) Å. Les liaisons Fe-S sont légèrement différentes pour les deux atomes de soufre, du fait que ceux-ci ont des coordinations différentes. La valeur moyenne est de 2,281 (1) Å pour l'atome S(2) (coordonné à Fe(3), Fe(4), et à un atome de carbone d'un cycle pyridine), alors qu'elle est de 2,255 (1) Å pour l'atome S(1), tétracoordonné aux quatre atomes de fer. La moyenne globale est de 2,268 (1) Å pour les distances Fe-S. Les angles Fe-S-Fe et S-Fe-S ont des valeurs moyennes respectives de 67,9 (1)° et 76,4 (1)°. L'angle dièdre (Fe₃-S₁-S₂)-(Fe₄-S₁-S₂) est de 90,5 (3)°. La distance S(1)-S(2) est de 2,804 (2) Å.

L'autre liaison fer-fer (Fe(1)-Fe(2)) est pontée de manière mixte, par un atome de soufre d'une part, et par deux atomes liés, un carbone et un azote d'un cycle pyridine, chacun de ces atomes n'étant lié qu'à un seul atome de fer, avec des longueurs de liaisons strictement identiques (Fe(1)-C(13) = 1,976 (6) Å et Fe(2)-N(1) = 1,983 (6) Å). La liaison fer-fer a une longueur de 2,598 (1) Å. La distance moyenne Fe-S est de 2,242 (1) Å. L'angle Fe(1)-S(1)-Fe(2) est égal à 70,8 (1)°. Une approximation, consistant à supposer un pont par un atome unique X situé au milieu de la liaison C(13)-N(1), permet de se ramener à un squelette de type Fe₂SX. La valeur moyenne des liaisons Fe-X est de 2,285 (5) Å. La distance S...X est de 2,752 (7) Å. L'angle Fe-X-Fe a une valeur de 69,3 (1)°, et les angles S-Fe-X une valeur moyenne de 74,9 (1)°. L'angle dièdre (Fe₁-S-X)-(Fe₂-S-X) est égal à 87,4°.

3.- (C₆H₄SNH)Fe₂(CO)₆

Ce complexe présente un squelette mixte Fe₂XX' (avec X = S et X' = N) et il est, à notre connaissance, le premier de ce type dont la structure ait été déterminée. La liaison fer-fer a une longueur de

2,411 (1) Å. Les liaisons Fe-S et Fe-N ont pour valeurs moyennes 2,283 (2) Å et 2,002 (4) Å, respectivement. L'angle Fe-S-Fe est de 63,7 (1)° et l'angle Fe-N-Fe de 74,0 (2)°. La moyenne des angles S-Fe-N est de 77,4 (1)°. L'angle dièdre (Fe₁-S-N)(Fe₂-S-N) a une valeur de 93,2 (3)°. La distance S...N est de 2,687 (5) Å.

4.- (SC₄H₃)₂Fe₂(CO)₆

Dans ce dérivé, pour lequel la précision de la détermination structurale est nettement plus faible que celle des dérivés précédents, la liaison fer-fer, pontée de manière dissymétrique, a une longueur moyenne de 2,547 (8) Å pour les deux molécules cristallographiquement indépendantes. L'un des ponts est constitué par un atome de soufre, et l'autre par une liaison C-C (l'un des atomes de carbone est lié aux deux atomes de fer, mais de façon non symétrique, et l'autre n'est lié qu'à un seul atome de fer). Les distances Fe-S et l'angle Fe-S-Fe ont des valeurs moyennes (pour les deux molécules) de 2,254 (8) Å et 68,8 (2)°, respectivement.

III.- DERIVES DU FER CARBONYLE A LIAISON METAL-METAL DOUBLEMENT PONTEE (RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE).

1.- Dérivés à groupement ponteur Fe₂N₂

Les paramètres structuraux en sont donnés dans le tableau I. Nous discuterons ces résultats en détail ultérieurement. Nous pouvons cependant noter, dès à présent, des différences nettes entre les quatre premiers dérivés, ne comportant pas de liaison directe N-N, et les trois derniers, qui en comportent une. Les résultats du tableau I sont également

TABLEAU I

PARAMETRES STRUCTURAUX DE DERIVES A GROUPEMENT PONTEUR Fe_2N_2

(Longueurs de liaison en Å et angles en degrés).

Les écarts-types indiqués entre parenthèses sur les valeurs moyennes sont la moyenne des écarts-types sur les valeurs individuelles.

	Référence	Fe-Fe	Fe-N	N-N	Fe-N-Fe	N-Fe-N	Angle dièdre ($\text{Fe}_1\text{-N}_1\text{-N}_2$)- ($\text{Fe}_2\text{-N}_1\text{-N}_2$)
$(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	[1]	2,372 (2)	2,00 (1)	2,40	72,5 (4)	72,9 (4)	95,4 (a)
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{CO}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (b)	[2][3]	2,409 (3)	2,00 (1)	2,15	74,5 (3)	65,0 (3)	92,4
$[\text{H}_2\text{NFe}(\text{CO})_3]_2$	[4]	2,402 (6)	1,98 (2)	2,50 (3)	74,4 (6)	77,8 (8)	101,9 (7)
$[(\text{CH}_3\text{N})_2\text{CO}]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	[5]	2,391 (7)	1,97 (1)	2,10 (2)	75,0 (7)	64,8 (7)	92,2 (8)
$[\text{CH}_3\text{NFe}(\text{CO})_3]_2$	[6]	2,496 (3)	1,878 (4)	1,366 (8)	83,4 (2)	42,7 (2)	91,1 (2)
$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	[7]	2,508 (4)	1,914 (6)	1,399 (8)	81,9 (2)	42,9 (2)	89,5 (2)
$(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	[8]	2,490 (2)	1,915 (7)	1,404 (9)	81,2 (3)	43,0 (3)	91,4 (2)

(a) valeur prise dans la référence [7].

(b) les valeurs données sont les moyennes des deux déterminations indépendantes [2] et [3], prises dans la référence [7].

vérifiés dans d'autres structures du même type, sans liaison directe N-N, imparfaitement décrites dans la littérature [9], [10], [11].

2.- Dérivés à groupement ponteur Fe_2S_2

Les paramètres structuraux en sont donnés dans le tableau II. Dans cette série également, on note des différences significatives, sur certains paramètres, entre les quatre premiers dérivés, ne comportant pas de liaison directe S-S, et le dernier, qui en comporte une.

Nous n'avons pas considéré dans les deux séries précédentes certains dérivés, notamment des dérivés trinuécléaires avec ponts S ou N, mais où chaque atome X est lié à trois atomes métalliques, ou des dérivés binuécléaires où des groupements carbonyles terminaux sont remplacés par des cycles cyclopentadiéniques. En effet, dans ces deux cas, la coordination des atomes métalliques n'est plus strictement comparable à celle des dérivés des tableaux I et II. Nous n'avons pas indiqué non plus, pour les mêmes raisons, les dérivés ayant deux groupements carbonyles ponteurs, rencontrés essentiellement dans des dérivés avec ligandes cyclopentadiéniques.

3.- Autres dérivés

Une structure a été déterminée avec un double pont symétrique Fe_2X_2 , pour $\text{X} = \text{P}$, mais elle ne comporte pas de liaison Fe-Fe [17]. Parmi les dérivés à groupement ponteur mixte $\text{Fe}_2\text{XX}'$, nous ne considérerons que ceux pour lesquels X est soit le soufre, soit l'azote, et X' un autre atome (ou un groupe de deux atomes liés entre eux et reliés de manière plus ou moins symétrique aux deux atomes de fer). Ainsi, le dérivé $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{SFe}_2(\text{CO})_6$ comporte un pont par un atome de soufre et un pont

TABLEAU II

PARAMETRES STRUCTURAUX DE DERIVES A GROUPEMENT PONTEUR Fe_2S_2

(Longueurs de liaison en Å et angles en degrés)

Les écarts-types indiqués entre parenthèses sur les valeurs moyennes sont la moyenne des écarts-types sur les valeurs individuelles.

	Référence	Fe-Fe	Fe-S	S-S	Fe-S-Fe	S-Fe-S	Angle dièdre ($\text{Fe}_1\text{-S}_1\text{-S}_2$)- ($\text{Fe}_2\text{-S}_1\text{-S}_2$)
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$	[12]	2,537 (10)	2,259 (7)	2,93 (1)	68,3 (3)	81,0 (3)	95,2 (5)
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSFe}(\text{CO})_3]_2$	[13]	2,507 (5)	2,259 (3)	2,866 (7)	67,4 (2)	78,7 (2)	91,8 (5)
$[\text{CH}_3\text{SFe}_2(\text{CO})_6]_2^{\text{S}}$	[14]	2,540 (6)	2,274 (8) 2,248 (7)	2,817 (9)	68,3 (2)	77,1 (2)	88,3 (3) (a)
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$	[15]	2,516 (2)	2,270 (2)	(b)	67,3 (1)	79,8 (1)	(b)
$[\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$	[16]	2,552 (2)	2,228 (4)	2,007 (5)	69,9 (1)	53,5 (1)	79,8 (1)

(a) valeur prise dans la référence [4].

(b) valeurs non indiquées.

par une liaison C-C, non symétrique par rapport aux atomes de fer, et une liaison Fe-Fe de longueur 2,533 (1) Å [18]. Le dérivé $\text{cis}-(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{SO}_2)$ comporte un pont par un atome de soufre et un pont par un atome de carbone (d'un carbonyle), symétrique par rapport aux deux atomes de fer ; la liaison Fe-Fe a une longueur de 2,591 (1) Å [19]. Le dérivé $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ comporte un pont par un atome d'azote et un pont (non symétrique) par une liaison C-C, avec une liaison Fe-Fe de longueur 2,43 Å [20]. Enfin, le dérivé $(\text{Ph}_2\text{-C}\equiv\text{C}\equiv\text{NMe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ comporte un pont par un atome d'azote et un pont (non symétrique) par une liaison C-C (l'un des atomes de carbone étant, de plus, lié à l'atome d'azote), avec une liaison Fe-Fe de longueur 2,54 Å [21].

IV. - DISCUSSION

Différentes études comparatives des caractéristiques structurales des dérivés à liaison métal-métal doublement pontée ont déjà été faites, parmi lesquelles nous citerons particulièrement celles de Dahl, Costello et King [4] et de Doedens [7], relatives aux dérivés du fer carbonyle à squelette Fe_2S_2 et Fe_2N_2 ; celles de Dahl, De Gil et Feltham [22] et de Mason et Mingos [23], plus générales, portant sur des dérivés pontés présentant un groupement M_2X_2 avec ou sans liaison métal-métal ; et enfin, la revue bibliographique de Biryukov et Struchkov [24] consacrée aux dérivés homo ou hétéropolynucléaire des métaux de transition à liaison métal-métal.

Les conclusions de ces différents auteurs relatives aux facteurs dictant la géométrie du motif M_2X_2 , ainsi qu'à la nature de la

liaison métal-métal éventuelle, ne sont évidemment pas toujours identiques ; de plus, aucun d'entre eux n'a envisagé ou n'a pu, par manque de données structurales, inclure dans ses études, et par conséquent dans ses conclusions, les paramètres relatifs à un groupement mixte M_2XX' . Par suite des déterminations structurales dont nous avons rendu compte précédemment, il nous était, par contre, possible d'étudier d'une manière générale l'influence d'un double pont symétrique ou dissymétrique sur la liaison métal-métal.

Avant d'aborder plus particulièrement les dérivés du fer carbonyle avec des atomes de soufre ou d'azote ponteurs, qui sont ceux pour lesquels nous disposons d'un maximum de données, nous rappellerons trois constatations importantes tirées des études générales citées précédemment (et qui peuvent évidemment s'appliquer aux dérivés du fer carbonyle) :

- l'analyse des distances métal-métal dans un grand nombre de dérivés homopolynucléaires des métaux de transition montre que les plus courtes distances M-M se trouvent dans les molécules ayant des ligandes ponteurs.

- si l'on compare des dérivés avec des ligandes ponteurs, avec ou sans liaison métal-métal, on constate qu'une liaison M-M forte est toujours associée à des angles ponteurs M-X-M nettement aigus.

- l'influence de la nature et des propriétés des ligandes ponteurs est importante au niveau de la liaison M-M et des angles M-X-M ; mais il est souvent difficile de séparer ces effets dus aux groupes ponteurs de ceux qui déterminent l'interaction directe métal-métal (par exemple la configuration électronique du métal, sa charge effective, les propriétés stériques et électroniques des autres ligandes).

1.- Caractéristiques structurales

En ce qui concerne les dérivés du fer carbonyle, les consta-

tations suivantes peuvent être déduites de l'étude des résultats structuraux rappelés dans les deux premières parties de ce chapitre :

a) dans le cas des ponts symétriques Fe_2X_2 ($\text{X} = \text{S}$ ou N), pour un atome X donné, il y a pratiquement invariance des distances métal-métal et des angles Fe-X-Fe . Ainsi, en l'absence de liaison directe X-X , les distances Fe-Fe et les angles Fe-N-Fe , pour $\text{X} = \text{N}$, sont respectivement situées dans les limites $2,37 - 2,41 \text{ \AA}$ et $72,5^\circ - 75^\circ$, alors que pour $\text{X} = \text{S}$, les valeurs correspondantes sont situées dans les limites $2,50 - 2,54 \text{ \AA}$ et $67 - 68,5^\circ$, respectivement.

b) toujours dans le cas des ponts symétriques, mais lorsqu'il existe une liaison directe X-X , il y a également invariance des distances métal-métal et des angles Fe-X-Fe , mais avec des valeurs différentes et plus élevées que dans le cas (a). Ainsi, pour $\text{X} = \text{N}$, les liaisons Fe-Fe et les angles Fe-N-Fe sont situés dans les limites $2,49 - 2,51 \text{ \AA}$ et $81 - 83,5^\circ$, respectivement ; pour $\text{X} = \text{S}$, les valeurs correspondantes sont, dans le seul exemple structural connu, de $2,552 \text{ \AA}$ et $69,9^\circ$.

c) dans le cas des ponts mixtes dissymétriques, nous trouvons, au niveau des distances métal-métal, les résultats suivants :

- squelette Fe_2SX

$\text{X} = \text{C}$ $\text{Fe-Fe} = 2,591 \text{ \AA}$ dans $\text{cis}-(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{SO}_2)$ [19].

$\text{X} = (\text{C-N})$ $\text{Fe-Fe} = 2,598 \text{ \AA}$ dans $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{-}\mu_4\text{S-Fe}_2(\text{CO})_6\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$.

$\text{X} = (\text{C-C})$ $\text{Fe-Fe} = 2,547 \text{ \AA}$ dans $(\text{SC}_4\text{H}_3)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

$\text{X} = (\text{C-C})$ $\text{Fe-Fe} = 2,533 \text{ \AA}$ dans $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{SFe}_2(\text{CO})_6$ [18].

- squelette Fe_2NX

$\text{X} = \text{S}$ $\text{Fe-Fe} = 2,411 \text{ \AA}$ dans $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SNH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

$X = (C-C) \quad Fe-Fe = 2,43 \text{ \AA}$ dans $(C_6H_4CH_2NC_6H_4CH_3)Fe_2(CO)_6$ [20].

$X = (C-C) \quad Fe-Fe = 2,54 \text{ \AA}$ dans $(Ph_2-C=C=NMe)Fe_2(CO)_6$ [21].

(avec dans ce dernier cas, une liaison entre N et l'un des atomes de carbone).

Pour ces deux séries de ponts mixtes, on constate donc que la distance métal-métal reste proche de celle que l'on observe dans les séries de ponts symétriques correspondants.

d) nous pouvons enfin noter, dans les deux séries de ponts symétriques FeS_2 et Fe_2N_2 , certaines corrélations, ne concernant pas directement la liaison métal-métal, et sur lesquelles nous ne reviendrons pas ultérieurement. Ainsi, on constate que les distances Fe-X sont plus courtes en présence d'une liaison directe X-X (la diminution est surtout nette pour $X = N$). De même, la présence d'une liaison directe X-X se traduit par une diminution très importante des angles X-Fe-X. D'ailleurs, même en absence de liaison directe X-X, mais lorsque les atomes X sont inclus dans des ligandes qui les contraignent, stériquement, à être assez proches, les angles X-Fe-X sont également plus faibles que lorsqu'aucune contrainte n'existe (ceci est particulièrement net sur les quatre premiers dérivés du tableau I).

2.- Interprétation des variations de la liaison M-M et description de cette liaison.

L'interprétation des variations rencontrées au niveau de la liaison métal-métal dans les dérivés doublement pontés du fer carbonyle peut s'envisager suivant deux types de raisonnement limites : raisons d'ordre stérique, ou raisons d'ordre électronique.

- raisons d'ordre stérique

Tous les composés que nous avons cités présentent idéalement la forme "papillon" schématisée sur la figure 1 ci-dessous :

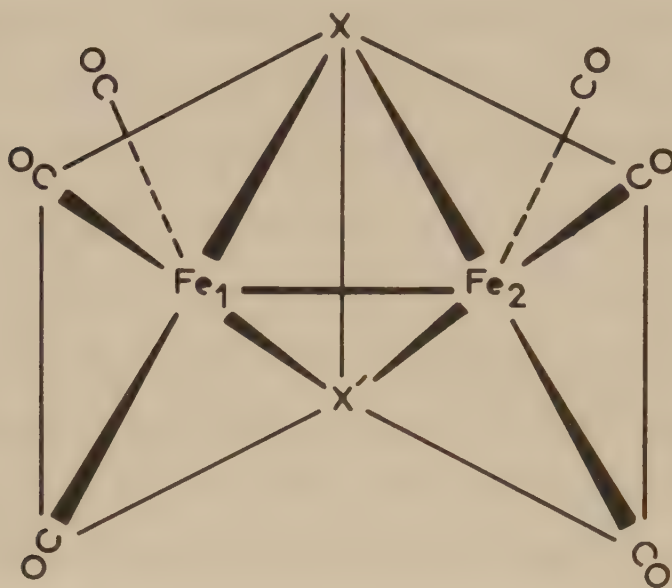


Fig. 1

Au niveau stérique, deux paramètres sont importants :
l'angle dièdre caractéristique de cette forme "papillon" d'une part,
et la nature de la "charnière" X-X' d'autre part.

Nous avons alors recherché s'il existait des corrélations entre les différents paramètres structuraux mettant en évidence ces interactions d'ordre stérique. En définissant par :

ϕ l'angle dièdre entre les plans (Fe_1-X-X') et (Fe_2-X-X')

l_{M-M} la longueur de la liaison Fe_1-Fe_2

$l_{X-X'}$ la longueur de la liaison X-X'

nous avons tracé, séparément pour les cas $X = X' = S$ et N (en y portant également les points caractéristiques des ponts mixtes), les courbes suivantes :

$$l_{M-M} = f(\psi) \quad \text{sur les figures 2 et 3}$$

$$l_{M-M} = f(l_{X-X}) \quad \text{sur les figures 4 et 5}$$

$$\psi = f(l_{X-X}) \quad \text{sur les figures 6 et 7}$$

- raisons_d'ordre__électronique

Différents schémas peuvent être utilisés pour rendre compte de la liaison métal-métal dans les composés de ce type. Il faut noter en effet que la complexité de ces molécules limite l'utilisation de méthodes relativement élaborées (type CNDO-2 par exemple) et, par conséquent, ce sont les aspects descriptifs et qualitatifs qui ont été essentiellement abordés.

Trois descriptions sont en fait possibles :

a) la première est basée sur un environnement pseudo-octaédrique de l'atome métallique [12]. La forme "papillon" de ces molécules peut en effet être considérée comme résultant de la jonction de deux pyramides tétraogonales déformées le long de l'arête (la "charnière") X-X'. Dans ces conditions, une hybridation d^2sp^3 du métal permet de rendre compte des liaisons métal-carbonyles et métal-atomes ponteurs X et X', la sixième orbitale octaédrique étant utilisée pour assurer la liaison métal-métal, par un recouvrement non-colinéaire suivant les axes perpendiculaires aux deux plans de la molécule "papillon". Ainsi a été introduite par Dahl et Wei [12] la notion de liaison métal-métal "coudée".

Cette représentation permet de rendre compte, dans une certaine mesure, de la géométrie de la molécule, et ne nécessite pas un raisonnement théorique complexe. Elle présente cependant deux inconvénients :

* le premier tient à la géométrie de la molécule. En effet, la forme "papillon" est très idéalisée, et en particulier les atomes de

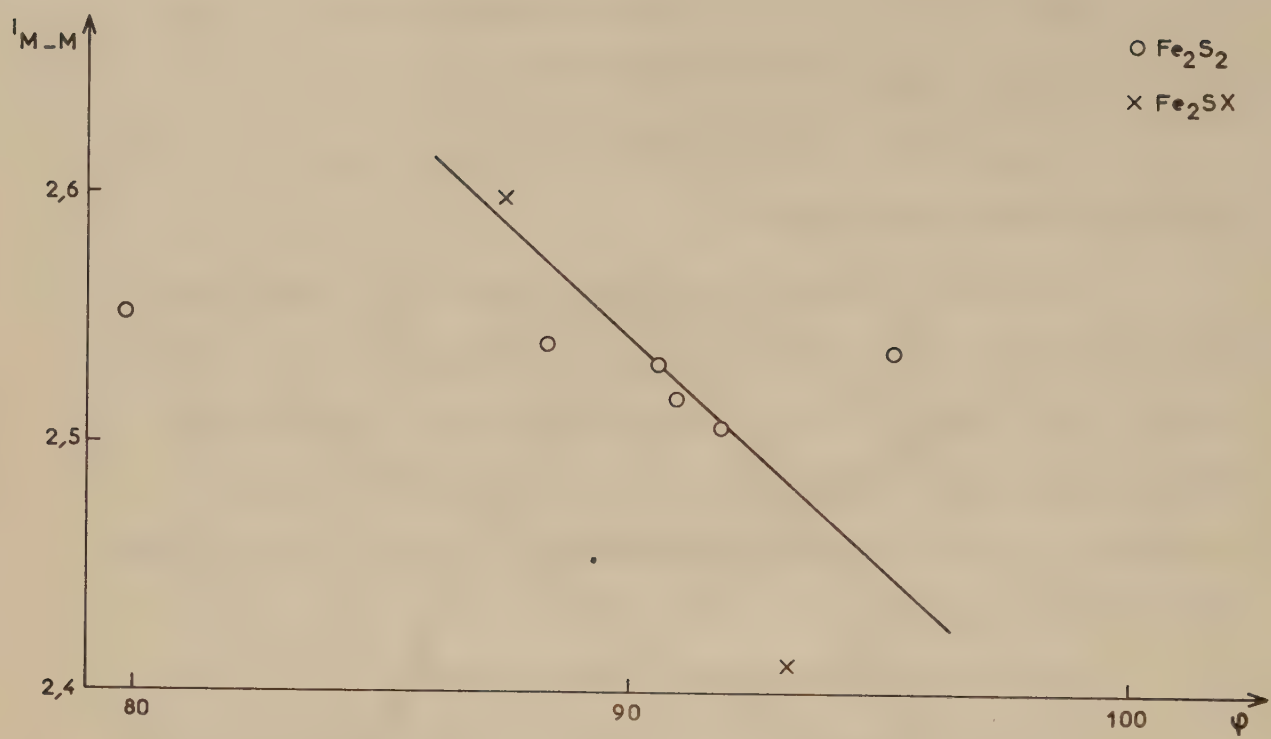


Fig.2

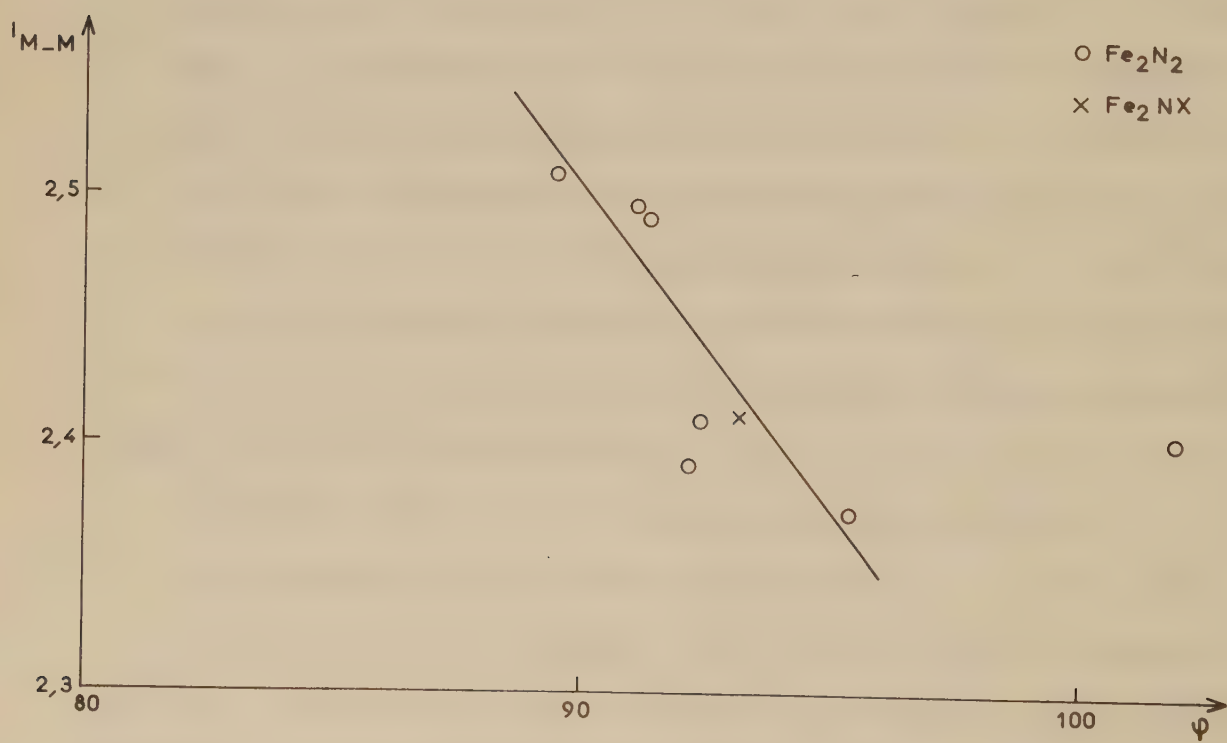


Fig.3

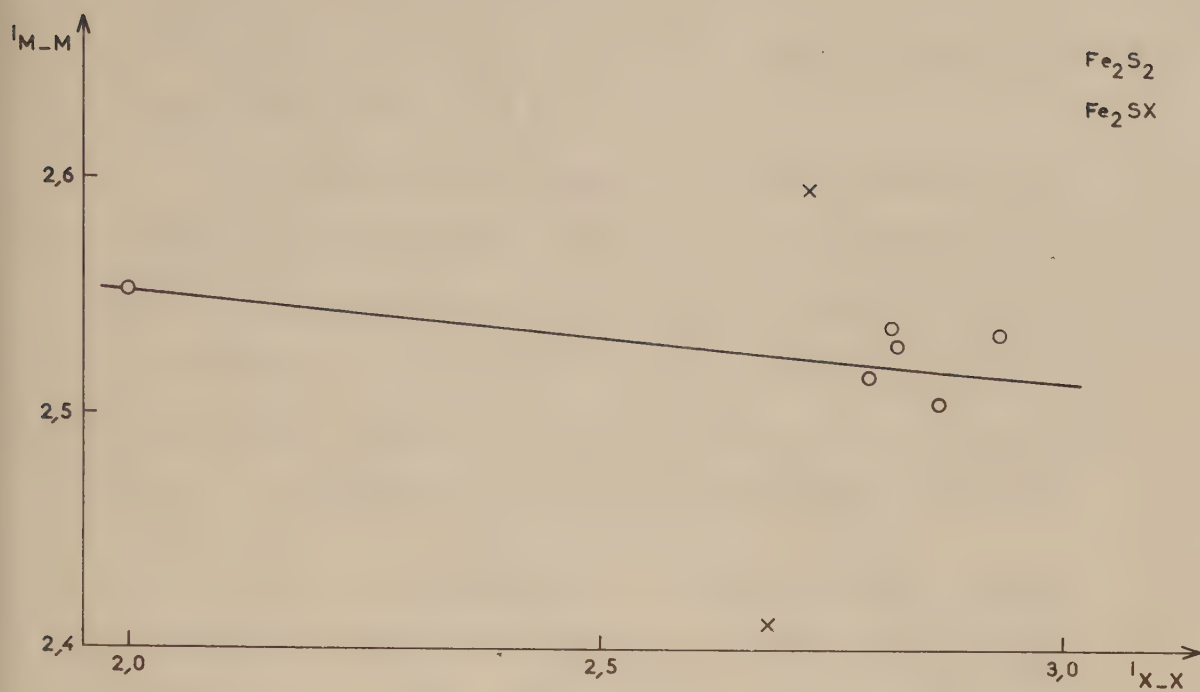


Fig. 4

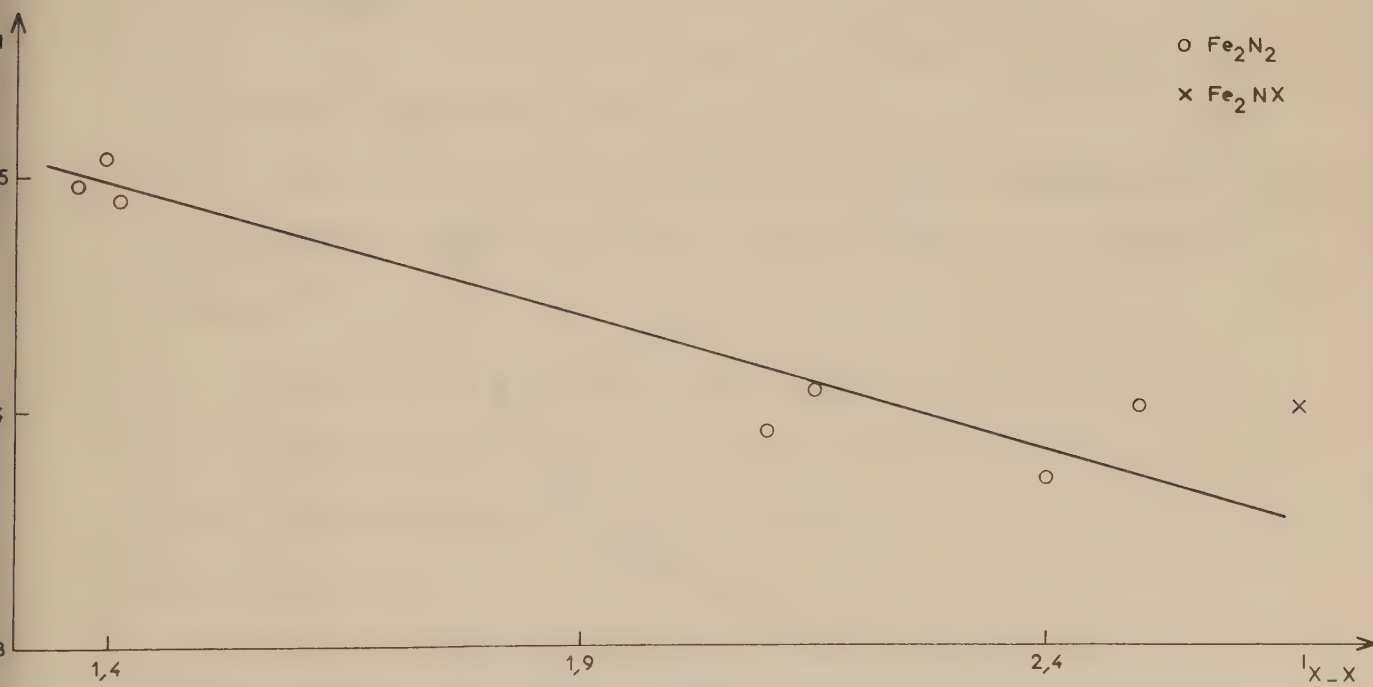


Fig. 5

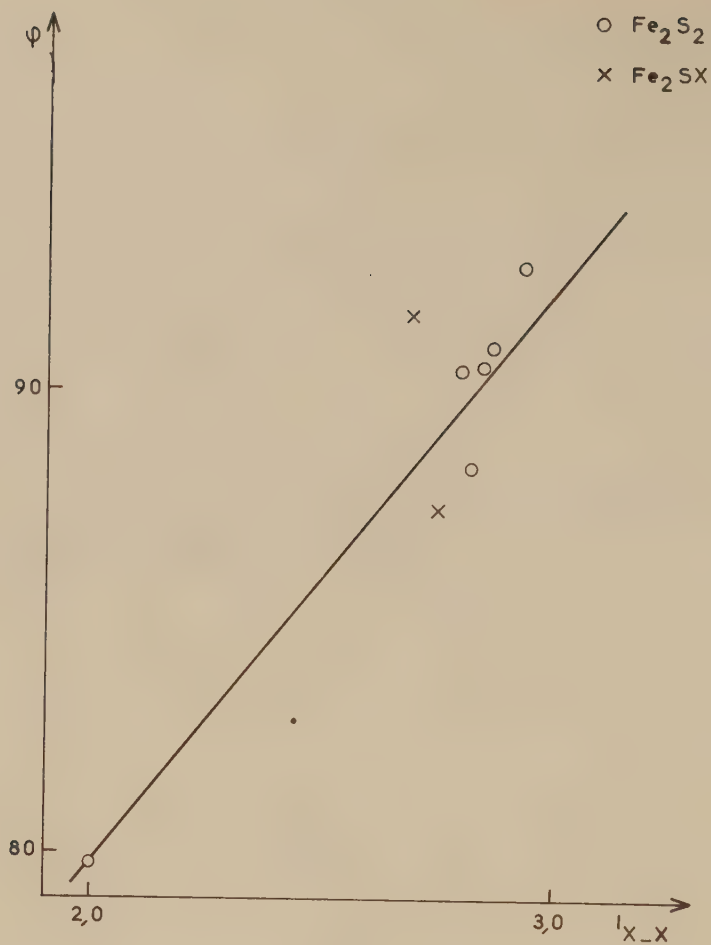


Fig.6

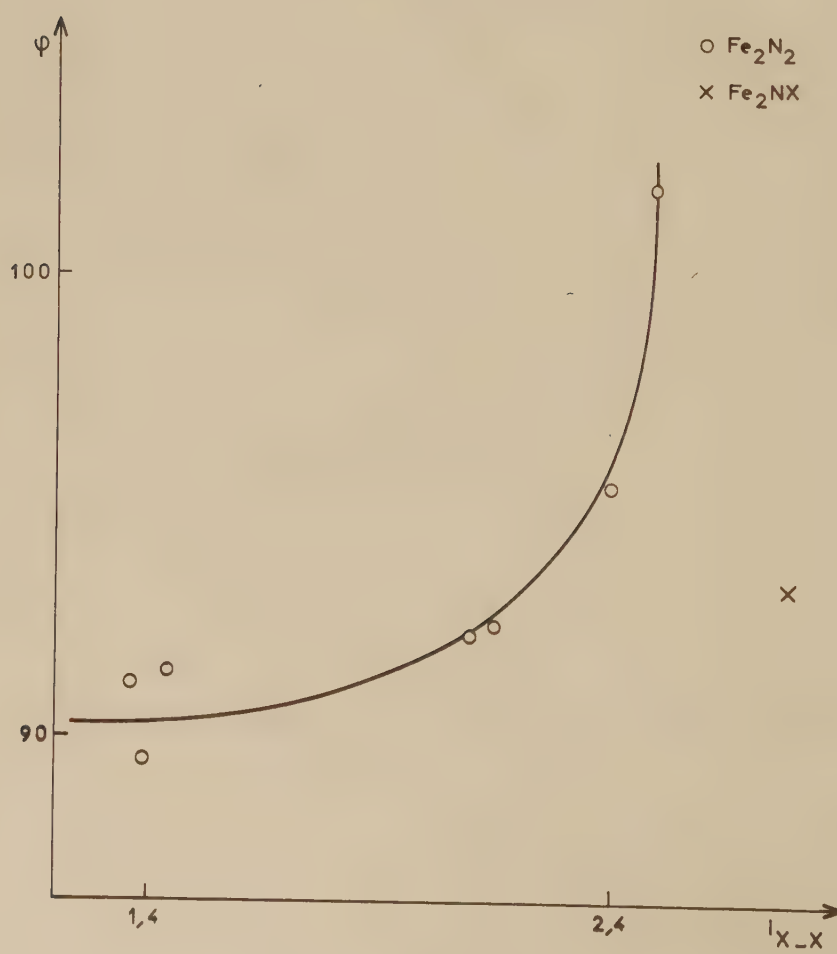


Fig.7

fer s'écartent toujours du plan de base de leur pyramide tétragonale respective, en direction du carbonyle apical, d'une distance généralement égale à 0,3 - 0,4 Å.

* le second est que ce modèle n'est utilisable que pour les ponts symétriques, ou pour les ponts mixtes dans lesquels la charnière est constituée par des atomes et non par des groupes d'atomes. Il est bien évident que, dans les autres cas, le modèle d'hybridation d^2sp^3 est difficilement applicable ; de toute manière, il ne permet pas de rendre compte des variations observées pour la liaison métal-métal.

b) la deuxième description est basée sur un modèle simpliste d'orbitales moléculaires concernant le motif M_2XX' , introduit par Mason et Mingos [23]. L'idée de base en est que le ligande ponteur peut présenter une orbitale p parallèle à l'axe de la liaison métal-métal. Cette orbitale peut se combiner avec des combinaisons d'orbitales des atomes métalliques, antiliantes vis-à-vis des deux métaux.

Trois schémas de recouvrement sont possibles, avec un ordre de la liaison métal-métal passant de 2 à 0, comme le montre la figure 8. Cette description a été utilisée en particulier pour rendre compte des variations des liaisons métal-métal dans les composés binucléaires de l'aluminium.

c) la troisième description, également due à Mason et Mingos [23], est une extension aux complexes pontés des métaux de transition de la théorie simple exposée en (b). Les principaux points de cette description peuvent se résumer ainsi :

* dans le système d'axes choisi, représenté sur la figure 9, trois orbitales moléculaires sont formées à partir de combinaisons des orbitales d_z^2 , d_{xz} et d_{yz} des métaux M ; ces combinaisons dont la transfor-

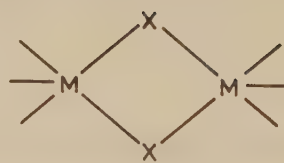
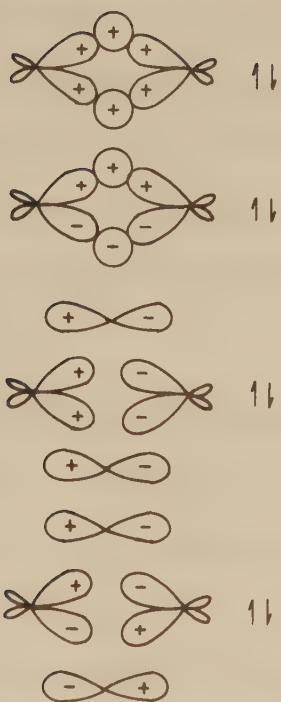
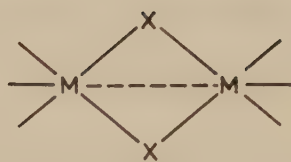
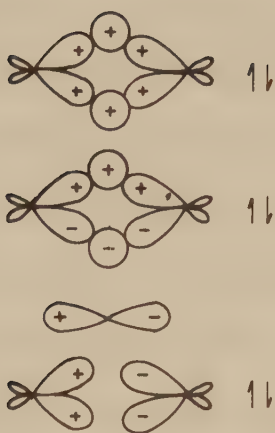
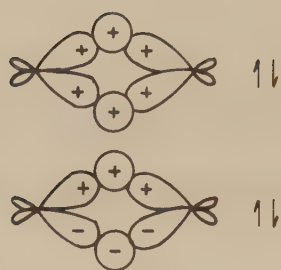
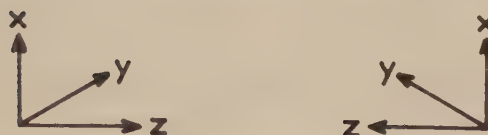


Fig.8

mation est la même que celle des orbitales atomiques indiquées, forment les plus stables orbitales moléculaires du système ponté.



Fig. 9



* si l'on écrit la formule chimique du composé sous la forme $L_n M X X' M L_n$, les ligandes L. (s'ils sont monodentates) forment n orbitales moléculaires stables avec les orbitales atomiques de chaque métal.

* il reste, dans ces conditions, $[9-(n+3)]$ orbitales atomiques du métal que l'on peut considérer non-liantes.

Cette description permet d'expliquer des variations importantes dans les longueurs de liaison métal-métal de différents composés. Considérons l'exemple cité par Mason et Mingos [23] des deux complexes $[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)(SPh)]_2$ et $[(\pi-C_5H_5)Cr(NO)(SPh)]_2$, avec des groupes ponteurs identiques, et qui diffèrent donc essentiellement par la configuration électronique du métal. La longueur de la liaison fer-fer a été trouvée plus longue de $0,44 \text{ \AA}$ que la longueur de la liaison chrome-chrome. Si l'on considère que le cycle $(\pi-C_5H_5)$ forme trois orbitales moléculaires liantes avec les orbitales du métal, la formule chimique des deux composés peut s'écrire $L_4 M X X' M L_4$, et il reste deux orbitales non-liantes sur chaque métal M. Le diagramme des orbitales moléculaires du système ponté $M_2 X X'$ peut être représenté comme l'indique la figure 10 (il faut remarquer que l'orbitale YZ, basée sur la combinaison des orbi-

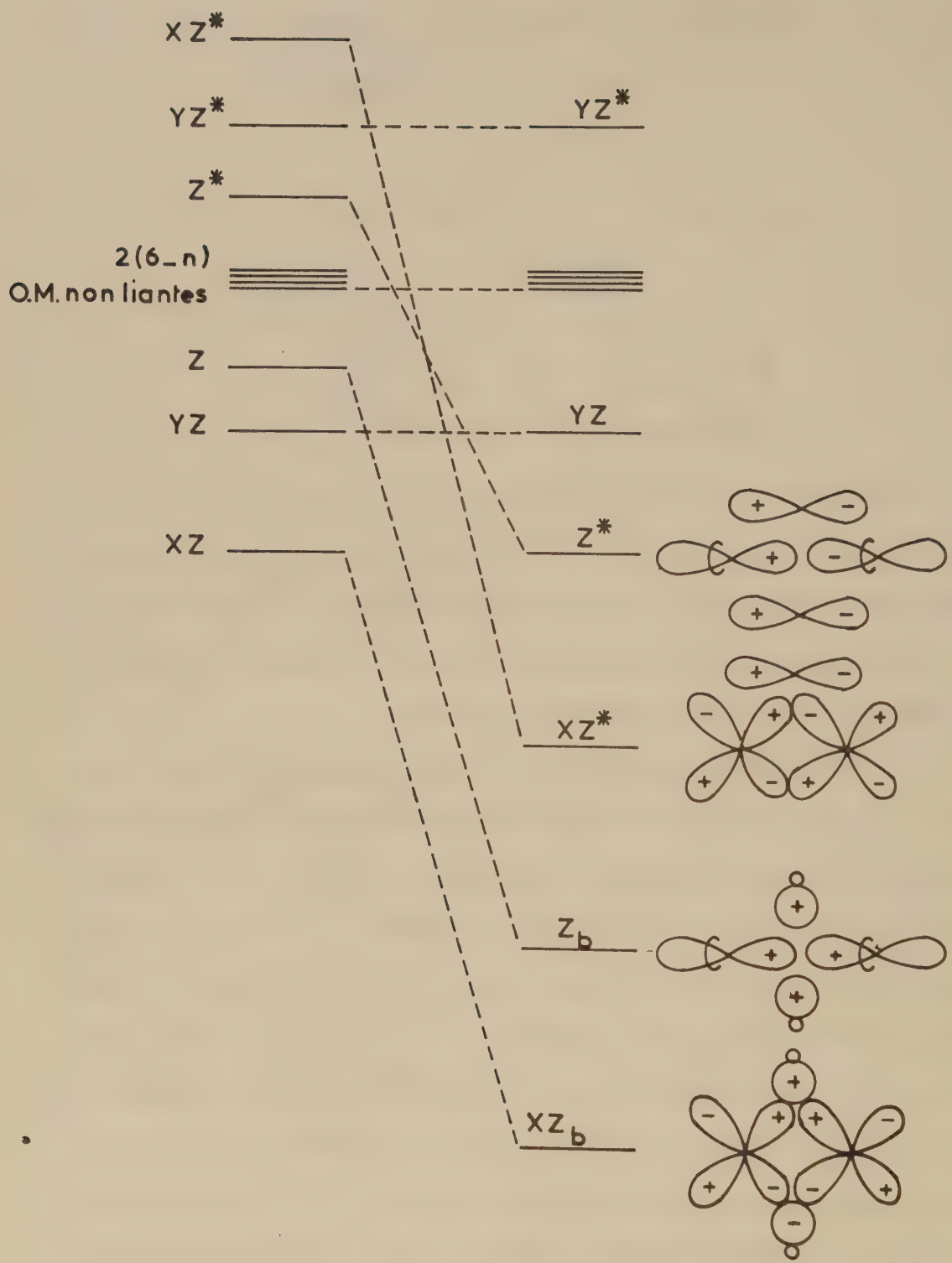


Fig.10

tales d_{yz} , n'est stabilisée que par les ligandes perpendiculaires au groupement M_2XX'). En accord avec ce diagramme, les configurations électroniques sont respectivement :

$(XZ_b)^2(Z_b)^2(XZ^*)^2(Z^*)^2(YZ)^2(\text{non-liantes})^8(YZ^*)^2$ pour le complexe du fer,
et

$(XZ_b)^2(Z_b)^2(XZ^*)^2(Z^*)^2(YZ)^2(\text{non-liantes})^8$ pour le complexe du chrome.

Ainsi, la présence de deux électrons dans l'orbitale (YZ^*) , anti-liante vis-à-vis des métaux, explique l'augmentation observée de la liaison métal-métal.

Il faut également remarquer que l'orbitale (YZ^*) , du fait du système d'axes choisi, est pratiquement non-liante pour l'atome ponteur X ; en conséquence, une corrélation doit exister entre la longueur de la liaison métal-métal et l'angle M-X-M, pour un atome X donné.

Nous avons alors recherché les corrélations possibles entre les paramètres structuraux des dérivés du fer carbonyle. En définissant par :

δ l'angle M-X-M

l_{M-X} la longueur de liaison M-X

nous avons tracé les courbes $l_{M-M} = f(\delta)$ (figures 11 et 12) et $\dot{l}_{M-M} = f(l_{M-X})$ (figures 13 et 14), respectivement pour les ponts symétriques avec X = S et N, en y incluant également les dérivés à ponts mixtes s'y rattachant (et dans le cas de la figure 11, deux dérivés supplémentaires à pont Fe_2S_2 pris dans la référence [23] permettant d'étendre le domaine de variation de l_{M-M}).

Avant d'aborder l'étude des différentes courbes de corrélations que nous avons tracées, nous devons remarquer que dans un article récent relatif aux liaisons dans les séries $[M_2(CO)_8(\mu_2-PR_2)_2]^n$ (avec M = Mn, Cr et

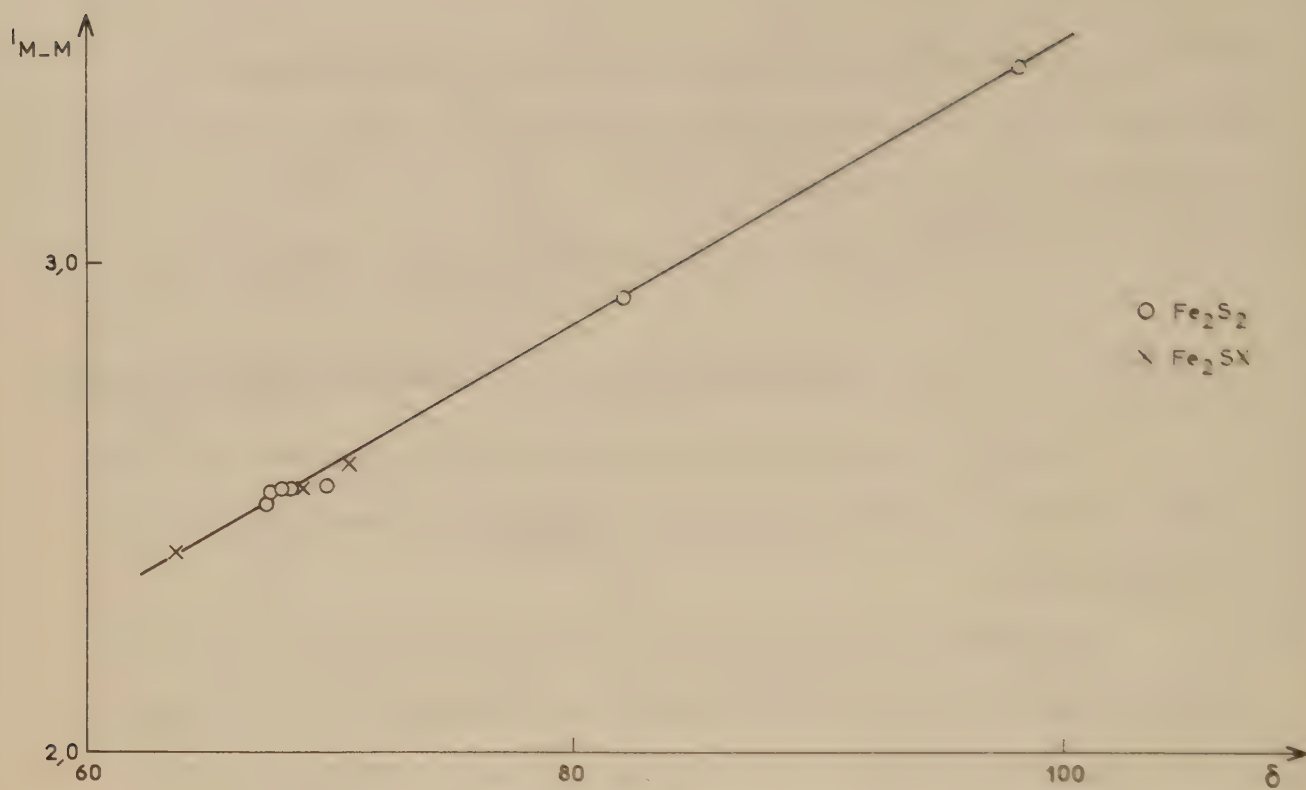


Fig.11

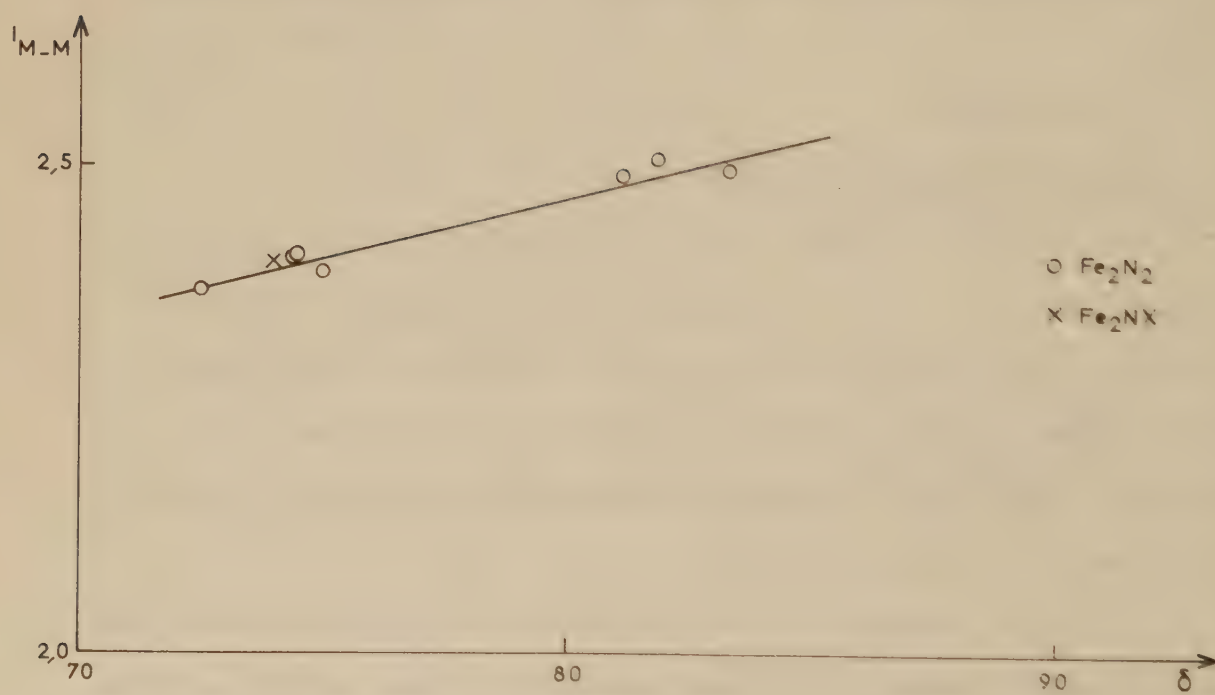


Fig.12

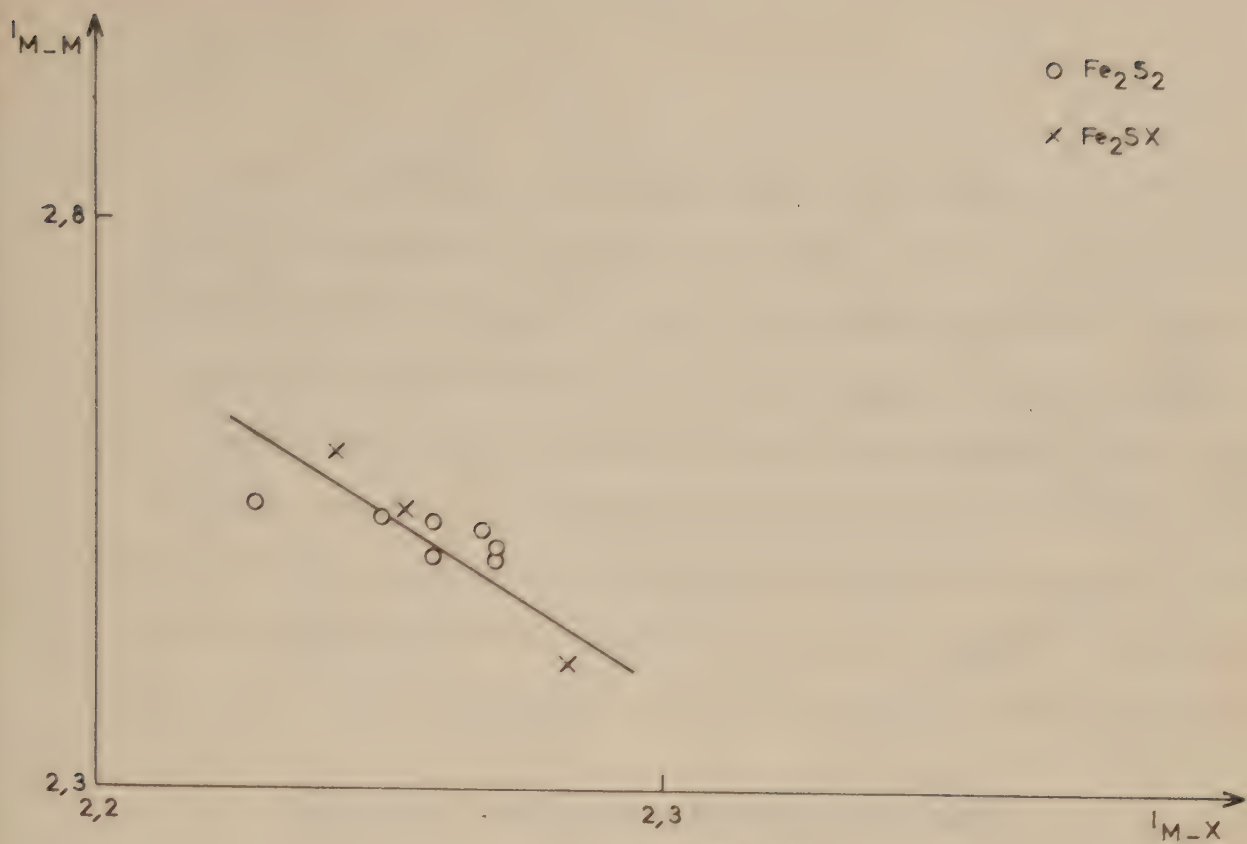


Fig.13

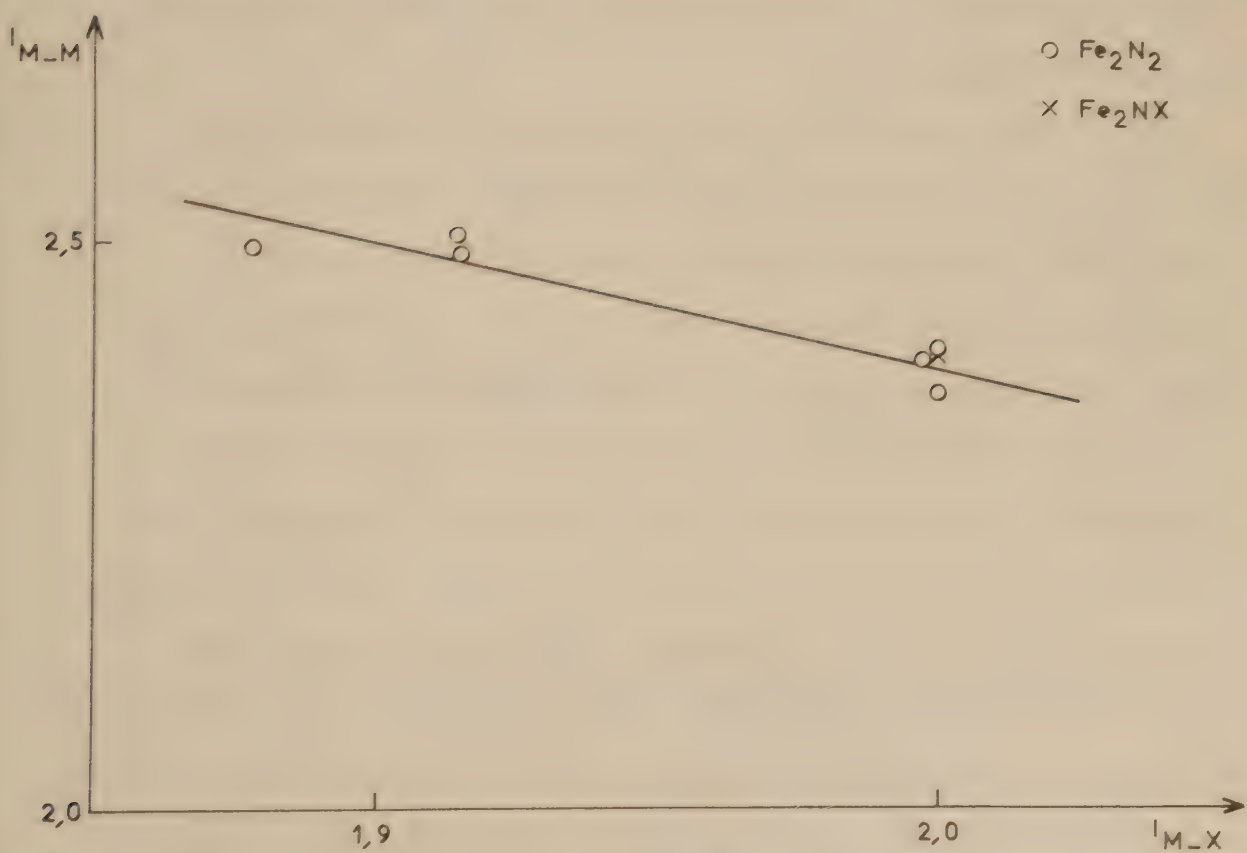


Fig.14

$n = 0, +1, +2$), Teo, Hall, Fenske et Dahl [25], à partir de calculs plus élaborés, critiquent le modèle de Mason et Mingos décrit précédemment. Le principal reproche est que l'orbitale moléculaire anti-liante qui, suivant qu'elle est pleine ou vide, explique les variations de la liaison métal-métal, de symétrie π pour Mason et Mingos, est en fait d'après leurs calculs de symétrie σ . Il nous est difficile, en l'absence d'autres calculs théoriques, d'entrer dans cette controverse. Le modèle de Mason et Mingos que nous avons utilisé présente, quoi qu'il en soit, l'avantage d'être clair et d'un usage aisé.

3.- Etude des courbes de corrélations-Conclusions

Nous pouvons maintenant étudier les différentes courbes de corrélations que nous avons tracées, et essayer d'interpréter les variations des longueurs de liaison métal-métal dans les dérivés doublement pontés du fer carbonyle.

Les corrélations entre la longueur de la liaison métal-métal et la longueur de la "charnière" (figures 4 et 5), ainsi que celles entre l'angle dièdre caractéristique de la forme "papillon" et la longueur de la "charnière" (figure 6 et 7) ne semblent pas vérifiées, comme le montre la grande dispersion des points, et surtout le fait que les points relatifs aux ponts mixtes sont systématiquement éloignés des "courbes moyennes" tracées. Par contre, l'existence d'une corrélation entre la distance métal-métal et l'angle dièdre du "papillon" (figures 2 et 3) est plus vraisemblable, car dans ce cas, les points relatifs aux ponts mixtes s'intègrent bien à l'ensemble des points relatifs aux ponts symétriques. Nous avons réuni sur la figure 15 l'ensemble des données des deux séries avec $X = S$ et N , et dans ce cas, la

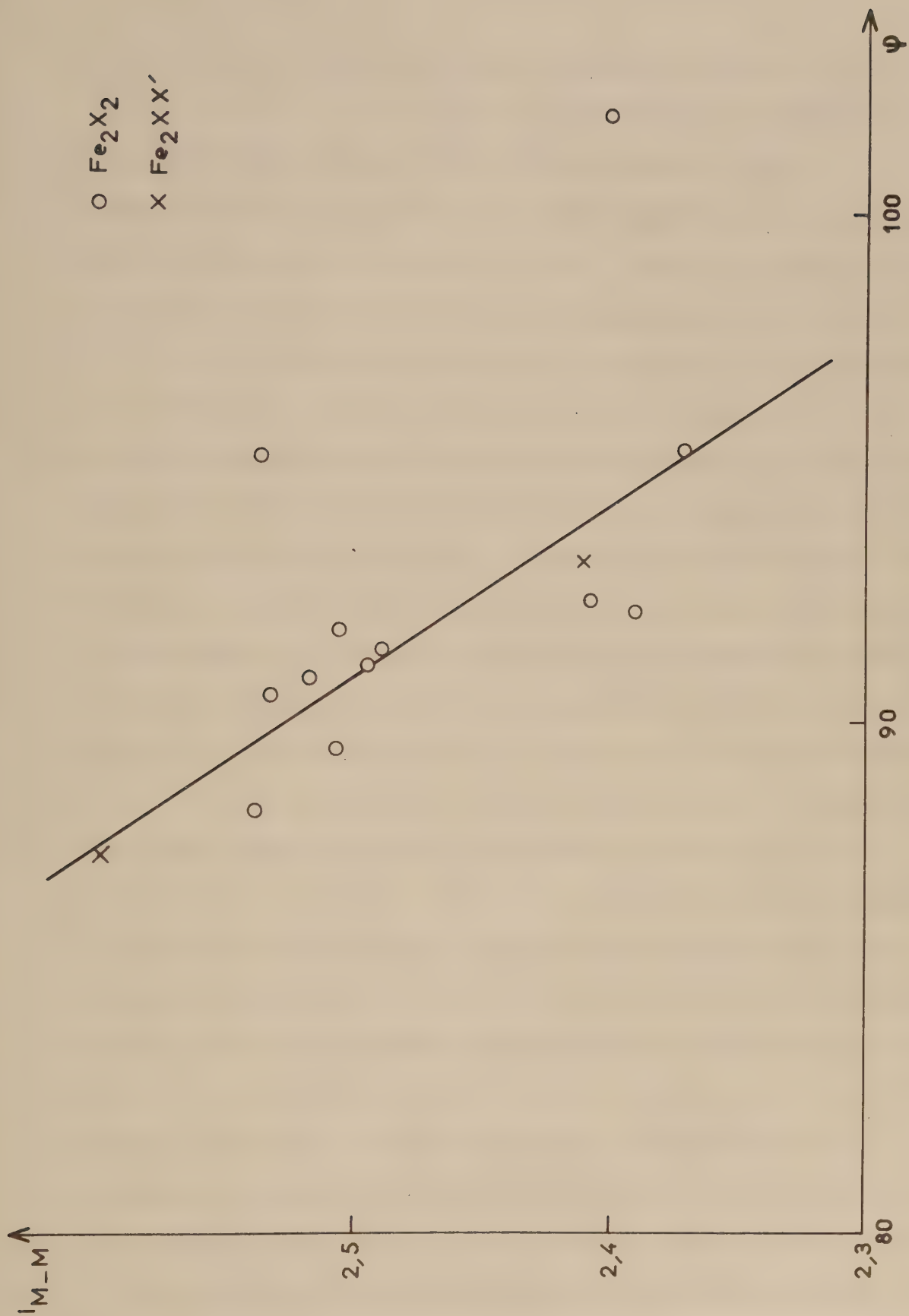


Fig.15

corrélation apparaît nettement (à l'exception de deux dérivés), que les ponts soient symétriques ou mixtes.

Mais il faut remarquer que plus l'angle dièdre du "papillon" est grand, plus la distance métal-métal est courte. Cette constatation est évidemment surprenante, et va à l'encontre d'une explication d'ordre stérique pour les variations observées dans les longueurs de liaison métal-métal. Cette corrélation apparaît donc fortuite.

En ce qui concerne les figures 11, 12, 13 et 14, nous constatons la présence de corrélations entre les différents paramètres étudiés. Ainsi, pour X constant, l'angle M-X-M est d'autant plus grand que la longueur M-M est grande ; la variation est linéaire, et s'applique à la fois aux ponts symétriques et aux ponts mixtes. De la même manière, la longueur de liaison M-X est d'autant plus courte que la longueur de la liaison M-M est grande ; dans ce cas encore, la variation est linéaire et valable pour les ponts symétriques et les ponts mixtes.

L'étude de ces différentes corrélations permet de tirer les trois conclusions suivantes :

a) la variation de la longueur de liaison métal-métal dans les composés de structure "papillon" en fonction de la nature des atomes ponteurs n'est pas un phénomène d'ordre stérique, mais d'ordre électronique.

b) le modèle de liaison proposé par Mason et Mingos [23], quelles qu'en soient ses approximations, et les critiques que l'on peut lui faire, permet de rendre compte des variations de la liaison métal-métal dans les complexes pontés symétriquement. Il prévoit en effet :

- le peuplement possible d'une orbitale, antiliante au niveau

du métal, et non-liante au niveau de l'atome ponteur.

- pour une même formule $L_n M X X M L_n$, la variation de la longueur de liaison M-M suivant l'électronégativité de X ; ainsi s'explique simplement la décroissance de la longueur de liaison M-M lorsqu'on passe du soufre à l'azote.

c) il est possible d'étendre l'application du modèle de Mason et Mingos aux dérivés à ponts mixtes. En effet, les points relatifs à ces composés s'alignent très bien sur les courbes de corrélations des figures 11 à 14. Par conséquent, le même schéma de liaison est utilisable, l'énergie des orbitales moléculaires liantes dépendant dans ce cas de l'élément (ou du groupement) ponteur le plus électronégatif. Ainsi s'expliquent, dans les composés à ponts mixtes décrits dans cette étude, les longueurs de liaison Fe-Fe de 2,41 et 2,43 Å pour un pont mixte N-X (X = S et C-C), et de 2,53 à 2,60 Å pour un pont mixte S-X (X = C, C-N et C-C).

En conclusion, l'étude comparative des dérivés du fer carbonyle doublement pontés, présentant un squelette $M_2 X X'$ (où au moins l'un des atomes X et X' est S ou N), nous a permis d'étendre au cas des ponts mixtes les modèles de liaison proposés pour les ponts symétriques $M_2 X_2$. Nous avons également montré que, dans le cas des ponts mixtes, la longueur de la liaison métal-métal restait proche de celle que l'on observe dans les composés équivalents à pont symétrique, ayant pour élément (ou groupement) ponteur l'élément (ou le groupement) le plus électronégatif du pont mixte ; les influences d'ordre stérique apparaissent donc comme négligeables.

Nous comptons, dans un proche avenir, vérifier ces conclusions par d'autres études structurales, en faisant varier la nature de l'élément X, et aussi celle du métal M.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BAIKIE P.E. et MILLS O.S., *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967), 55.
- [2] JARVIS J.A.J., JOB B.E., KILBOURN B.T., MAIS R.H.B., OWSTON P.G. et TODD P.F., *Chem. Commun.*, (1967), 1149.
- [3] PIRON J., PIRET P. et VAN MEERSSCHE M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, 76 (1967), 505.
- [4] DAHL L.F., COSTELLO W.R. et KING R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 5422.
- [5] DOEDENS R.J., *Inorg. Chem.*, 7 (1968), 2323.
- [6] DOEDENS R.J. et IBERS J.A., *Inorg. Chem.*, 8 (1969), 2709.
- [7] DOEDENS R.J., *Inorg. Chem.*, 9 (1970), 429.
- [8] LITTLE R.G. et DOEDENS R.J., *Inorg. Chem.*, 11 (1972), 1392.
- [9] BRIGHT D. et MILLS O.S., *Chem. Commun.*, (1967), 245.
- [10] BAGGA M.M., BAIKIE P.E., MILLS O.S. et PAUSON P.L., *Chem. Commun.*, (1967), 1106.
- [11] CARTY A.J., MADDEN D.P., MATHEW M., PALENIK G.J. et BIRCHALL T., *Chem. Commun.*, (1970), 1664.
- [12] DAHL L.F. et WEI C.H., *Inorg. Chem.*, 2 (1963), 328.
- [13] WEBER H.P. et BRYAN R.F., *J. Chem. Soc. A*, (1967), 182.

- [14] COLEMAN J.M., WOJCICKI A., POLLOCK P.J. et DAHL L.F., *Inorg. Chem.*, 6 (1967), 1236.
- [15] HENSLEE W. et DAVIS R.E., *Cryst. Struct. Comm.*, 1 (1972), 403.
- [16] WEI C.H. et DAHL L.F., *Inorg. Chem.*, 4 (1965), 1.
- [17] DAVIES G.R., MAIS R.H.B., DWSTON P.G. et THOMPSON D.T., *J. Chem. Soc. A*, (1968), 1251.
- [18] SCHRAUZER G.N., RABINOWITZ H.N., FRANK J.A.K. et PAUL I.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970), 212.
- [19] CHURCHILL M.R. et KALRA K.L., *Inorg. Chem.*, 12 (1973), 1650.
- [20] BAIKIE P.E. et MILLS O.S., *Chem. Commun.*, (1966), 707.
- [21] OGAWA K., TORII A., KOBAYASHI-TAMURA H., WATANABE T., YOSHIDA T. et OTSUKA S., *Chem. Commun.*, (1971), 991.
- [22] DAHL L.F., DE GIL E.R. et FELTHAM R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969), 1653.
- [23] MASON R. et MINGOS D.M.P., *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973), 53.
- [24] BIRYUKOV B.P. et STRUCHKOV Yu.T., *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970), 789.
- [25] TEO B.K., HALL M.B., FENSKE R.F. et DAHL L.F., *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974), 413.

2ème PARTIE

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES MONONUCLEAIRES
DU CHROME TRICARBONYLE

- INTRODUCTION -

L'un des thèmes de recherche du laboratoire concerne l'étude cristallographique de dérivés du chrome zéro, et plus spécialement de dérivés "demi-sandwich" dérivant du benzène chrome tricarbonyle (benzochrotrène). Cette étude est conduite tant sur le plan théorique (utilisation de méthodes semi-empiriques type CNDO-2 modifiées pour l'introduction d'un métal de transition) que sur le plan structural, afin de caractériser les différents types de liaison inhérents à ces complexes, et ainsi d'aborder le problème plus général de la réactivité.

Sur le plan théorique, J.Y. Saillard au laboratoire a déjà étudié certains dérivés tels que le chrome dibenzène, le chromocène,

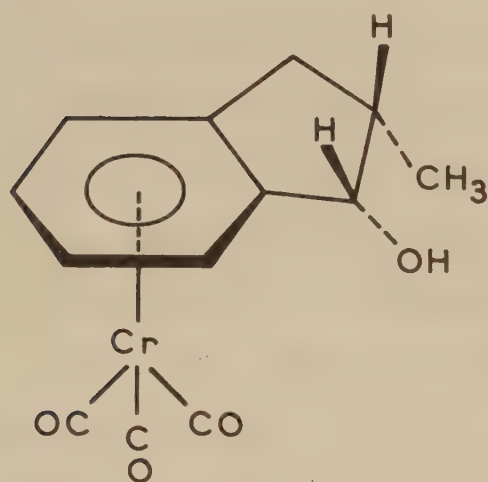
l'ion chromocénium, le benchrotrène, l'hydrure de cyclopentadiényle chrome tricarbonyle, et le thiophène chrome tricarbonyle [1] [2]. Il a ainsi montré d'une façon générale que les orbitales $3d_{\pi}$ du chrome sont déstabilisées alors que les orbitales $3d_{\delta}$ sont toujours stabilisées. Les liaisons chrome-cycle sont assurées principalement par les orbitales $2p_{\pi}$ des atomes de carbone, et $4p_{\pi}$, $3d_{\pi}$ et secondairement $4s$ du chrome. Dans les liaisons chrome-carbonyle par contre, toutes les orbitales du métal sont liantes, avec un caractère liant plus prononcé pour les orbitales $3d_{\delta}$ et surtout $3d_{\pi}$ et $4p_{\pi}$. Enfin, dans les composés de type "sandwich", les transferts de charge se font presque exclusivement dans le sens ligande $\rightarrow$ métal, alors que dans les complexes "demi-sandwich", tout en restant nettement prépondérants dans le sens ligande $\rightarrow$ métal, ces transferts ne sont plus négligeables dans le sens métal $\rightarrow$ ligande.

Afin de généraliser ces études à d'autres dérivés du chrome (0), les recherches ont été entreprises sur deux types de complexes.

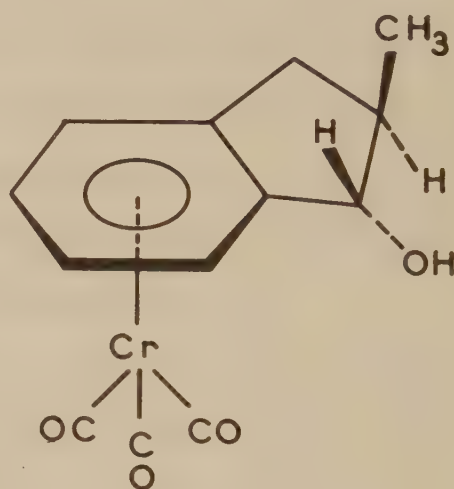
Le premier concerne des complexes où il y a eu une ou plusieurs substitutions au niveau du trépied carbonyle, le ligand π -aromatique coordonné au greffon dérivé de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ne variant pas. Ainsi, après l'étude structurale du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle [3], un des carbonyles a été remplacé par un groupement thiocarbonyle CS, et la détermination de la structure, à laquelle nous avons collaboré, a montré un raccourcissement important de la liaison $\text{Cr}-\text{C}(\text{S})$ ($1,797 \text{ \AA}$ contre $1,849 \text{ \AA}$ à la liaison $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})$), mettant ainsi en évidence le caractère accepteur π meilleur pour CS que pour CO [4]. D'autres dérivés où un carbonyle a été remplacé en particulier par un groupement CSe, ou une phosphine, ainsi que des complexes où deux groupements carbonyles ont été remplacés par deux ligandes différents (conduisant ainsi à la présence d'un chrome

asymétrique) sont actuellement en cours d'étude.

Le deuxième type de composés concerne ceux où le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ n'étant pas modifié, on peut étudier l'influence du ligande π auquel il est greffé. Différentes études ont déjà été faites dans ce cadre [5], mais pas toujours avec une précision suffisante. Au laboratoire, la structure du méta-méthoxy benchrotrénoate de méthyle a été résolue avec une grande précision, permettant ainsi la détermination de la structure absolue d'un isomère optiquement actif [6]. C'est dans ce cadre que se place notre contribution par l'étude de deux dérivés isomères, les méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyl exo et endo, préparés par Caro et Jaouen [7] et schématisés ci-dessous.



a) endo



b) exo

Dans les deux cas, la fonction alcool est en cis du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les deux isomères ne diffèrent que par la position du substituant méthyle, soit du côté de OH et de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (isomère endo), soit du côté opposé (isomère exo).

Cette étude est intéressante à un double titre : tout d'abord, l'étude de la complexation du ligande indanol par un greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ n'a jamais été effectuée antérieurement aux travaux de Caro et Jaouen [7],

et ainsi, des renseignements intéressants d'ordre cristallographique relatifs à ces complexes sont apportés par notre travail ; d'autre part, la connaissance des données structurales peut permettre de répondre en partie à un problème de réactivité portant sur la réduction des cétones cycliques en alcools, et concernant notamment la géométrie de l'état de transition et l'influence du substituant alcoyle sur la vitesse de réaction, suivant qu'il est situé sur la face d'attaque ou sur la face opposée [8] [9].

Dans les deux premiers chapitres, nous rendrons compte des structures cristallines et moléculaires des deux isomères, et nous discuterons l'ensemble des résultats dans un troisième chapitre.

CHAPITRE I

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICARBONYLE EXO

I. - PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo nous ont été fournis par Caro et Jaouen ; ils sont en forme d'aiguilles jaunes, stables à l'air. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques

$C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo, $M = 284,23$.

Système orthorhombique : $a = 12,892$ (3) ; $b = 12,639$ (4) ;

$c = 15,273 (3) \text{ \AA}$; $V = 2488,7 \text{ \AA}^3$; $d_c = 1,52$; $Z = 8$.

Groupe spatial : Pbca

L'enregistrement des intensités de 2948 réflexions indépendantes, pour θ compris entre 2° et 30° , a été fait sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, en utilisant un monocristal de taille suffisamment faible pour que les corrections d'absorption puissent être négligées.

Les paramètres de l'enregistrement sont les suivants :

- radiation $\text{MoK}\alpha = 0,71069 \text{ \AA}$
- monochromateur graphite
- balayage $\omega-2\theta$
- angle de balayage : $S = 0,85 + 0,35 \text{ tg}\theta$ (en degrés)
- ouverture du compteur : $D = 2,50 + 0,30 \text{ tg}\theta$ (en mm)

Le programme MAXE [6] permet de corriger ces intensités du facteur de Lorentz-polarisation et de rejeter les réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$. Nous disposons finalement de 1617 réflexions indépendantes non nulles.

II. - DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La résolution de la structure a été faite par les méthodes directes, au moyen du programme MULTAN [10]. Tous les atomes de la molécule constituant l'unité asymétrique, à l'exception d'un atome de carbone, apparaissent sur une synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés E correspondant à la série de phases donnant la meilleure "figure de mérite". L'atome de carbone manquant a été localisé sur une syn-

thèse de Fourier-différence. L'affinement des coordonnées des 18 atomes indépendants (hydrogènes non compris), avec des facteurs de température d'abord isotropes, puis anisotropes, conduit à un facteur $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ de 0,072 et un facteur $R'' = \left[\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2 \right]^{1/2}$ de 0,081.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [11]. Les facteurs de diffusion atomiques et les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale (pour l'atome de chrome) que nous avons utilisés sont décrits dans un précédent mémoire [12]. Le schéma de pondération employé est celui de Ibers, basé sur les statistiques de comptage.

A ce stade de l'affinement, nous avons recherché la position des atomes d'hydrogène sur une synthèse de Fourier-différence. Pour les 12 atomes, nous observons des pics positifs (0,4 - 0,5 e.Å⁻³). Nous avons d'abord introduit dans l'affinement les huit atomes pour lesquels le calcul théorique donne une position unique, et nous avons affiné les coordonnées trouvées expérimentalement. Une deuxième synthèse-différence a alors permis de confirmer la position des quatre derniers atomes, ceux du groupement méthyle et l'hydrogène de OH, pour lesquels le calcul théorique ne permet pas de fixer la position. Les coordonnées de ces atomes ont également été affinées. Les atomes d'hydrogène ont été affectés d'un facteur de température isotrope, que nous n'avons pas cherché à affiner, égal à celui des atomes de carbone porteurs. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotropes des 18 premiers atomes conduit aux valeurs finales $R = 0,058$ et $R'' = 0,053$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de Cr, C et O sont donnés dans le tableau 1, avec

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme :

$$\exp \left[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2 h k \beta_{12} + 2 h l \beta_{13} + 2 k l \beta_{23}) \right]$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	1650,6 (0,6)	4737,0 (0,6)	3162,3 (0,5)	55,8 (0,5)	47,9 (0,5)	34,3 (0,3)	3,5 (0,5)	6,4 (0,5)	-1,3 (0,4)
C(1)	2276 (4)	5698 (4)	2441 (4)	73 (4)	69 (4)	53 (3)	13 (4)	23 (3)	14 (3)
C(2)	2887 (4)	4045 (4)	3312 (3)	57 (4)	68 (4)	48 (3)	6 (3)	14 (3)	5 (3)
C(3)	1431 (5)	3928 (5)	2200 (4)	92 (5)	88 (5)	34 (3)	23 (4)	0 (3)	-11 (3)
C(4)	1551 (4)	4997 (3)	4589 (3)	54 (3)	66 (4)	30 (2)	-3 (3)	5 (2)	-8 (2)
C(5)	1005 (3)	4076 (3)	4402 (3)	46 (3)	46 (3)	29 (2)	5 (3)	8 (2)	-2 (2)
C(6)	231 (4)	4067 (4)	3767 (3)	46 (3)	49 (3)	38 (2)	0 (3)	5 (2)	-2 (2)
C(7)	-31 (4)	5007 (4)	3317 (3)	48 (3)	59 (4)	48 (3)	9 (2)	1 (2)	0 (2)
C(8)	494 (4)	5937 (4)	3527 (3)	71 (4)	49 (4)	46 (3)	11 (3)	12 (3)	0 (2)
C(9)	1282 (4)	5947 (4)	4166 (3)	65 (4)	48 (3)	47 (3)	-5 (3)	14 (3)	-12 (2)
C(10)	1098 (4)	2979 (4)	4781 (3)	54 (4)	57 (4)	39 (3)	16 (3)	9 (3)	4 (2)
C(11)	638 (4)	2267 (4)	4081 (3)	83 (4)	47 (4)	45 (3)	1 (3)	10 (3)	0 (3)
C(12)	-228 (4)	2976 (4)	3668 (4)	75 (4)	58 (4)	54 (3)	-18 (4)	6 (3)	-4 (3)
C(13)	243 (5)	1213 (5)	4425 (4)	152 (6)	27 (6)	86 (4)	-26 (5)	18 (4)	12 (4)
O(1)	2649 (4)	6290 (4)	1962 (3)	128 (5)	107 (4)	104 (4)	16 (4)	57 (3)	52 (3)
O(2)	3661 (3)	3591 (3)	3407 (3)	67 (3)	106 (4)	75 (3)	27 (3)	19 (2)	17 (3)
O(3)	1285 (4)	3413 (4)	1585 (3)	167 (6)	151 (5)	54 (3)	46 (4)	-19 (3)	-49 (3)
O(4)	2136 (3)	2704 (3)	4996 (3)	82 (3)	94 (3)	43 (2)	33 (3)	5 (2)	12 (2)

TABLEAU II

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$)

ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES ATOMES D'HYDROGENE

	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
H(4)	2057 (34)	4966 (35)	4977 (33)	3,5
H(7)	-529 (34)	4939 (33)	2913 (29)	3,7
H(8)	297 (37)	6473 (33)	3204 (30)	3,9
H(9)	1614 (33)	6540 (34)	4260 (31)	3,8
H(10)	604 (33)	2965 (35)	5327 (30)	3,6
H(11)	1169 (35)	2117 (38)	3608 (32)	4,4
H(121)	-219 (37)	2866 (37)	2986 (30)	4,8
H(122)	-912 (37)	2870 (37)	4116 (33)	4,8
H(04)	2147 (38)	2672 (37)	5580 (31)	5,1
H(131)	-424 (43)	1214 (44)	4919 (37)	6,5
H(132)	680 (44)	739 (44)	4624 (38)	6,5
H(133)	-75 (43)	857 (43)	3946 (40)	6,5

les valeurs des écarts-types entre parenthèses. Le tableau 2 donne les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène, avec les facteurs d'agitation thermique isotropes des carbones porteurs. La numérotation des atomes correspond à celle des figures 1 et 2, vues de la molécule suivant deux directions quasiment perpendiculaires, dessinées à l'aide du programme ORTEP [13]. Les distances interatomiques et les angles de liaison principaux sont donnés dans le tableau 3. Les angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène ne sont pas indiqués, car ils ne présentent pas d'intérêt particulier pour la discussion. Leurs valeurs sont normales, avec toutefois une dispersion assez grande, résultant de la faible précision obtenue sur les coordonnées des atomes d'hydrogène comparativement à celle des autres atomes.

III. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline et moléculaire de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo est en parfait accord avec le schéma (b) donné dans l'introduction, avec le groupement CH_3 situé du côté opposé au plan du ligande organique relativement au greffon $Cr(CO)_3$. L'atome d'oxygène du radical hydroxy se trouve, quant à lui, du même côté que le trépied. Ce dernier est lié au ligande organique par le noyau benzénique, de manière similaire à celle que l'on trouve dans le benchrotrène et dans ses dérivés. La moyenne des distances $Cr-C(\text{cycle})$ est de 2,213 (4) Å, et celle des distances $C-C$ du cycle benzénique de 1,401 (6) Å. La distance $Cr\text{-cycle}$ est de 1,714 (1) Å. Toutes ces valeurs sont en bon accord, bien que légèrement plus faibles, avec les valeurs correspondantes obtenues pour le benchrotrène par une

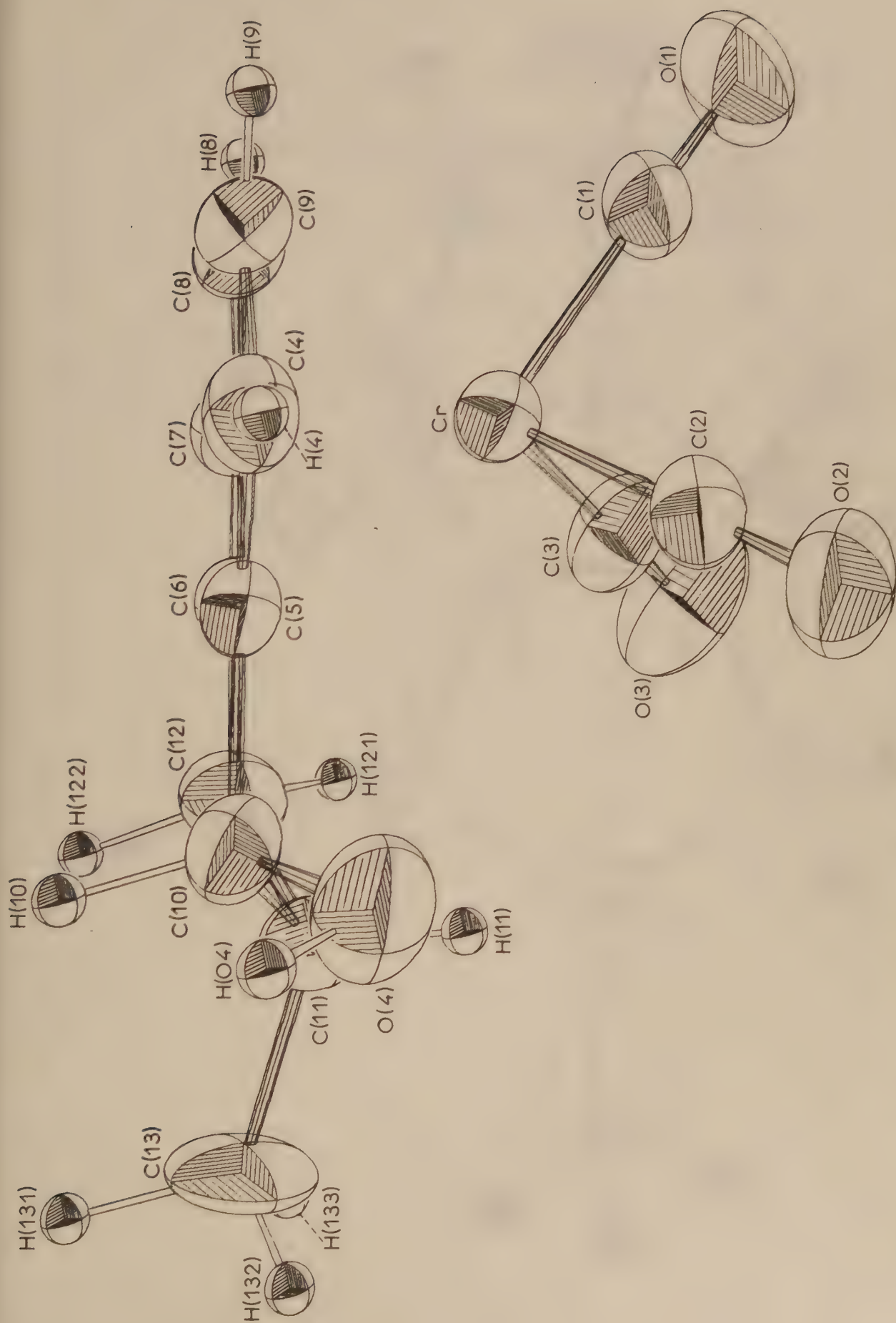


Fig. 1 - Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo* suivant une direction parallèle au plan du cycle benzénique

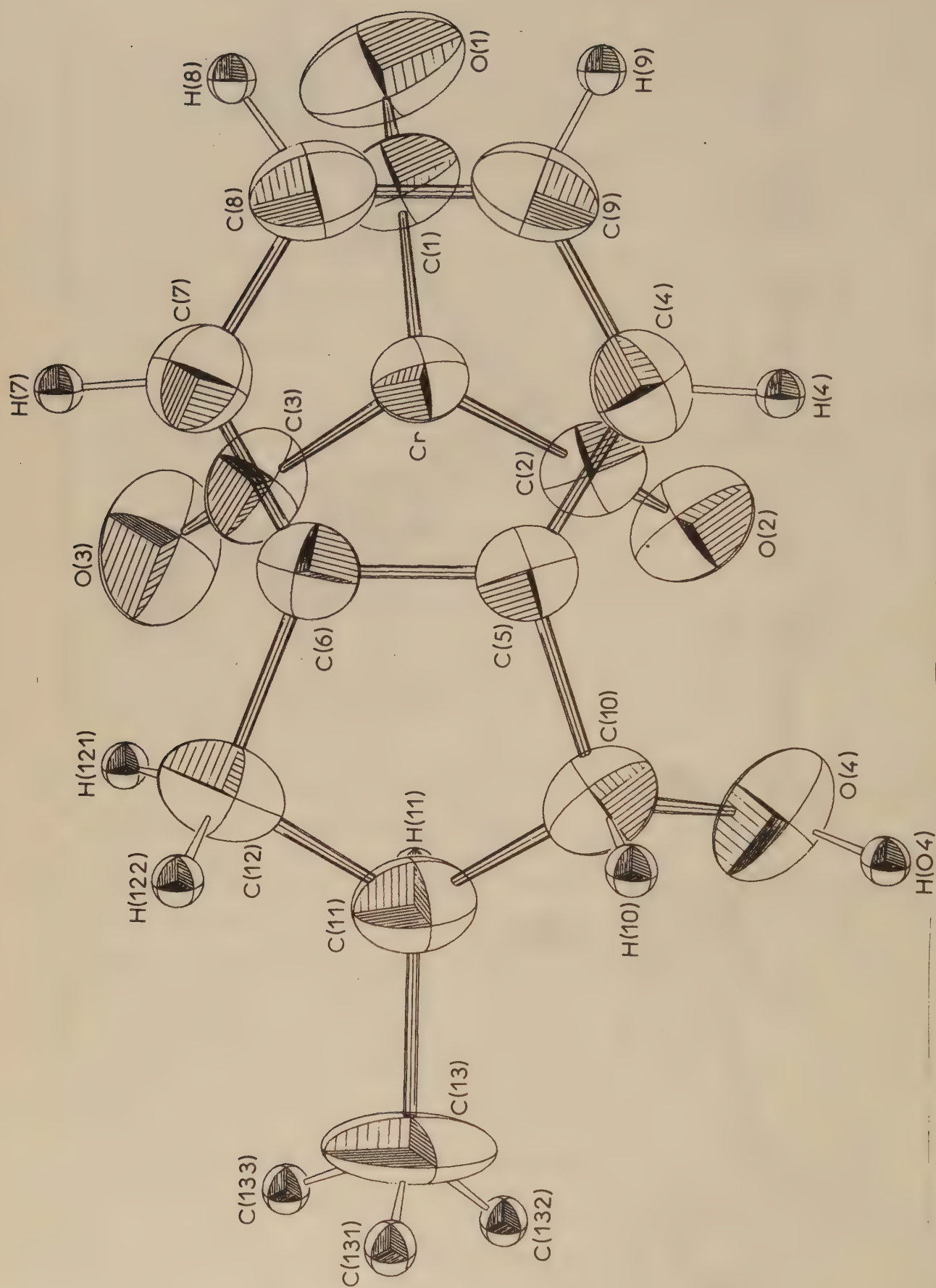


Fig. 2 - Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo perpendiculairement au plan du cycle benzénique.

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

a) Distances interatomiques (Å)

Cr-C(1)	1,827 (5)	C(5)-C(10)	1,508 (6)
C(-C(2)	1,832 (5)	C(10)-C(11)	1,518 (7)
Cr-C(3)	1,813 (5)	C(11)-C(12)	1,564 (7)
C(1)-O(1)	1,152 (7)	C(12)-C(6)	1,508 (7)
C(2)-O(2)	1,160 (7)	C(10)-O(4)	1,421 (6)
C(3)-O(3)	1,158 (7)	C(11)-C(13)	1,520 (8)
Cr-C(4)	2,208 (4)	C(4)-H(4)	0,88 (5)
Cr-C(5)	2,231 (4)	C(7)-H(7)	0,90 (5)
Cr-C(6)	2,218 (4)	C(8)-H(8)	0,88 (5)
Cr-C(7)	2,207 (5)	C(9)-H(9)	0,87 (5)
Cr-C(8)	2,199 (5)	C(10)-H(10)	1,05 (5)
Cr-C(9)	2,217 (5)	C(11)-H(11)	1,01 (6)
Cr-cycle	1,714 (1)	C(12)-H(121)	1,05 (6)
C(4)-C(5)	1,390 (6)	C(12)-H(122)	1,12 (6)
C(5)-C(6)	1,392 (6)	C(13)-H(131)	1,15 (6)
C(6)-C(7)	1,414 (6)	C(13)-H(132)	0,88 (6)
C(7)-C(8)	1,394 (6)	C(13)-H(133)	0,95 (6)
C(8)-C(9)	1,409 (7)	O4-H(O4)	0,89 (6)
C(9)-C(4)	1,406 (6)		

TABLEAU III (suite).

b) angles de liaison (°)

Cr-C(1)-O(1)	177,6 (0,4)	C(6)-C(5)-C(10)	108,4 (0,4)
Cr-C(2)-O(2)	178,9 (0,5)	C(5)-C(10)-C(11)	104,1 (0,5)
Cr-C(3)-O(3)	179,7 (0,5)	C(10)-C(11)-C(12)	102,9 (0,5)
C(1)-Cr-C(2)	90,5 (0,3)	C(11)-C(12)-C(6)	101,7 (0,4)
C(1)-Cr-C(3)	87,4 (0,3)	C(12)-C(6)-C(5)	111,0 (0,4)
C(2)-Cr-C(3)	88,2 (0,3)	C(4)-C(5)-C(10)	130,7 (0,3)
C(4)-C(5)-C(6)	120,9 (0,4)	C(7)-C(6)-C(12)	128,8 (0,5)
C(5)-C(6)-C(7)	120,2 (0,3)	C(5)-C(10)-O(4)	112,8 (0,2)
C(6)-C(7)-C(8)	118,8 (0,3)	C(11)-C(10)-O(4)	112,8 (0,3)
C(7)-C(8)-C(9)	121,1 (0,4)	C(10)-C(11)-C(13)	114,0 (0,4)
C(8)-C(9)-C(4)	119,2 (0,3)	C(12)-C(11)-C(13)	113,7 (0,3)
C(9)-C(4)-C(5)	119,8 (0,3)		

étude simultanée aux rayons X et aux neutrons [14], respectivement 2,228 (2) Å, 1,411 (2) Å et 1,726 Å. Elles sont également en accord avec les valeurs correspondantes répertoriées pour un nombre important de dérivés substitués du benchrotrène [5]. En ce qui concerne le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, les distances moyennes sont respectivement 1,824 (5) Å pour les liaisons Cr-C(O), 1,157 (7) Å pour les liaisons C-O, et $178,7 (0,5)^\circ$ pour les angles Cr-C-O. Ces valeurs sont également en bon accord avec les valeurs correspondantes trouvées dans le benchrotrène ou ses dérivés substitués. Le trépied est en position décalée par rapport au cycle benzénique, comme le montre la figure 2. Cette disposition est aussi celle du benchrotrène non substitué.

La valeur moyenne des angles du cycle benzénique est de $120,0 (0,3)^\circ$. Les six atomes du cycle sont coplanaires, mais l'écart maximum au plan moyen I est relativement élevé : 0,018 Å (cf, tableau 4). Quant aux quatre atomes d'hydrogène, ils se situent approximativement dans ce plan moyen, avec un écart maximum de 0,05 Å. Il est à noter qu'ils sont tous légèrement déplacés dans la direction du trépied. Ce phénomène a également été observé dans le cas du benchrotrène [14]. La moyenne des distances C-H pour le cycle benzénique est de 0,88 (5) Å, et les valeurs individuelles s'écartent très peu de cette moyenne. Les autres liaisons C-H sont en général plus longues, et les valeurs sont nettement plus dispersées que pour le cycle benzénique. Mais cette dispersion est compatible avec les résultats usuellement obtenus par affinement des atomes d'hydrogène à partir des données de diffraction des rayons X [15]. La moyenne des onze distances C-H est de 0,98 Å.

En ce qui concerne le cycle pentacarboné, la moyenne des quatre liaisons simples C-C est de 1,524 (7) Å, mais l'une d'entre elles, la liai-

son C(11)-C(12), est significativement plus longue que les trois autres : 1,564 (7) Å contre 1,511 (7) Å (moyenne). Les angles du cycle sont compris entre 101,7 et 111,0° avec une valeur moyenne de 105,6 (0,5)°, significativement inférieure à la valeur de 108° d'un pentagone régulier et plan. Les deux angles adjacents au cycle benzénique sont significativement supérieurs aux trois autres. Les liaisons C(10)-O(4) et C(11)-C(13) ont des valeurs normales, respectivement 1,421 (6) et 1,520 (8) Å. Le cycle pentacarboné n'est pas plan. Les atomes C(10) et C(12) sont pratiquement dans le plan moyen du cycle benzénique, mais l'atome C(11) s'en écarte très nettement, de 0,492 Å du côté du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. L'angle dièdre entre les plans moyens II et III des atomes C(5), C(6), C(10), C(12) et C(10), C(11), C(12) est de 33,7° (cf. tableau 4). Du fait de cet angle de torsion du cycle pentacarboné, le carbone méthylrique C(13) qui est nettement au-dessus du plan défini par C(10), C(11) et C(12), du côté opposé à $\text{Cr}(\text{CO})_3$, se trouve par contre situé pratiquement dans le plan du cycle benzénique. L'atome d'oxygène O(4) de la fonction alcool est, quant à lui, situé à 0,694 Å du plan moyen du cycle benzénique, du côté du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

L'empilement moléculaire dans le cristal de $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cr}$ exo est représenté sur la figure 3. Il résulte d'interactions normales de van der Waals. Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le tableau 5. Certaines de ces interactions sont relativement fortes, notamment entre atomes d'oxygène et d'hydrogène, avec des distances intermoléculaires assez sensiblement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes correspondants.

TABLEAU IV

DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE

I : Plan moyen défini par C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) et C(9)

$$\text{Equation du plan : } 0,6756 X - 0,2088 Y - 0,7071 Z + 4,9394 = 0^{(*)}$$

Cr	1,714	C(4)	0,018	C(11)	0,492
C(1)	2,785	C(5)	-0,013	C(12)	-0,005
C(2)	2,813	C(6)	0,001	C(13)	0,054
C(3)	2,775	C(7)	0,010	O(4)	0,694
O(1)	3,471	C(8)	-0,005	H(4)	0,05
O(2)	3,505	C(9)	-0,011	H(7)	0,03
O(3)	3,448	C(10)	-0,051	H(8)	0,03
				H(9)	0,02

II : Plan moyen défini par C(5), C(6), C(10), C(12)

$$\text{Equation du plan : } 0,6848 X - 0,2245 Y - 0,6933 Z + 4,9323 = 0^{(*)}$$

C(5)	0,004	C(4)	0,027	C(11)	0,533
C(6)	-0,005	C(7)	-0,027	C(13)	0,119
C(10)	-0,003	C(8)	-0,050	O(4)	0,764
C(12)	0,004	C(9)	-0,032		

III : Plan moyen défini par C(10), C(11), C(12)

$$\text{Equation du plan : } 0,6585 X + 0,3544 Y - 0,6639 Z + 2,5790 = 0^{(*)}$$

C(10)	0,000	C(5)	0,797	O(4)	0,542
C(11)	0,000	C(6)	0,779	Cr	2,898
C(12)	0,000	C(13)	-1,156		

(*) X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthonormés a, c^{*}Λa, c^{*}.

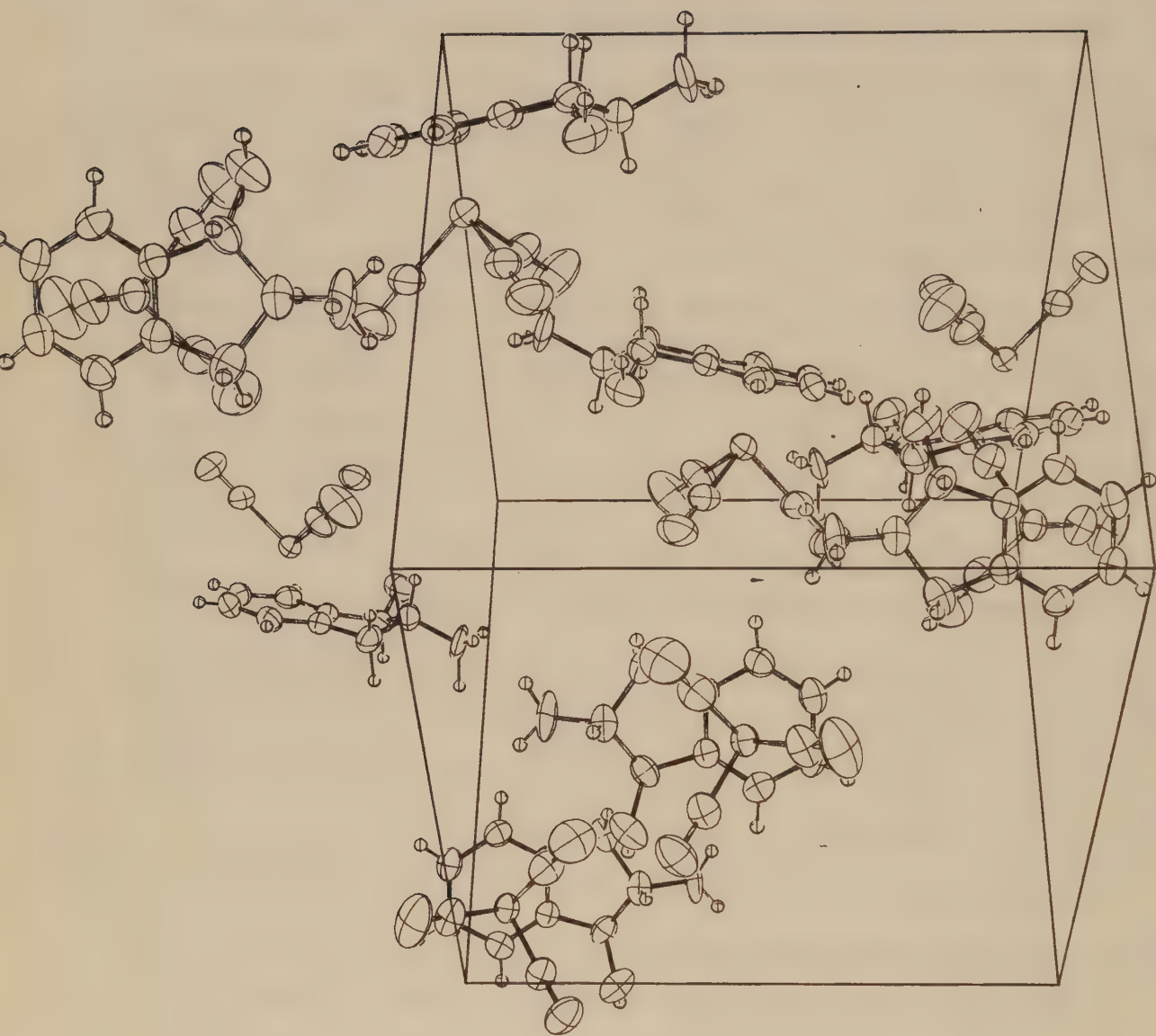


Fig. 3 - Empilement moléculaire de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo.

TABLEAU V.

DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES
RELATIVEMENT A LA MOLECULE I (x, y, z)

O(1)...O(3 ^V)	3,07	O(4)...H(9 ^{VI})	2,46
O(1)...C(7 ^X)	3,43	C(1)...H(7 ^{IX})	3,04
O(1)...H(10 ^{II})	2,50	C(2)...H(7 ^{IX})	2,99
O(2)...H(7 ^{IX})	2,84	C(4)...C(6 ^{IV})	3,60
O(2)...H(12 ^{IX})	2,73	C(8)...C(10 ^{IV})	3,57
O(2)...H(13 ^{XI})	2,83	C(8)...H(10 ^{IV})	2,64
O(3)...O(4 ^{VIII})	3,01	C(9)...H(10 ^{IV})	2,90
O(3)...C(10 ^{VII})	3,28	C(9)...H(12 ^{IV})	3,06
O(3)...H(10 ^{VIII})	2,74	C(13)...C(13 ^{III})	3,59
O(3)...H(10 ^{VIII})	2,34	C(13)...H(13 ^{III})	3,10
O(4)...C(9 ^V)	3,27		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes :

$$\text{II } \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + 1, z - \frac{1}{2}$$

$$\text{III } \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$$

$$\text{IV } \bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$$

$$\text{V } \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$$

$$\text{VI } \bar{x} + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$$

$$\text{VII } x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$$

$$\text{VIII } x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$$

$$\text{IX } x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$$

$$\text{X } x - \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$$

$$\text{XI } x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + 1$$

CHAPITRE II

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICARBONYLE ENDO

I. - PARTIE EXPERIMENTALE

Les cristaux de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo nous ont été fournis par Caro et Jacuen ; comme l'isomère exo, ils sont en forme d'aiguilles jaunes, stables à l'air. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données cristallographiques

$C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo, $M = 284,23$.

Système orthorhombique : $a = 17,845$ (9), $b = 6,585$ (2),
 $c = 10,607$ (3) Å ; $V = 1246,4$ Å³ ; $d_c = 1,51$; $Z = 4$.

Groupe spatial : $Pna2_1$ (non-centrosymétrique) ou $Pnam$ (représentation non conventionnelle du groupe $Pnma$, centrosymétrique). la résolution de la structure a montré qu'il s'agissait du groupe centrosymétrique $Pnam$.

L'enregistrement des intensités de 2620 réflexions indépendantes, dans l'intervalle $2 < \theta < 35^\circ$, a été fait sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, en utilisant un monocristal dont les faibles dimensions permettent de négliger les corrections d'absorption. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes :

- radiation $MoK\alpha = 0,71069 \text{ \AA}$
- monochromateur graphite
- balayage $\omega - 2\theta$
- angle de balayage : $S = 1,20 + 0,35 \text{ tg}\theta$ (en degrés)
- ouverture du compteur : $D = 2,50 + 0,40 \text{ tg}\theta$ (en mm)

Le traitement des intensités a été réalisé à l'aide du programme MAXE [6], permettant notamment d'effectuer les corrections de Lorentz-polarisation et de rejeter les plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 1$. Nous disposons finalement de 1484 réflexions indépendantes non nulles.

II. - DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La détermination de la structure a d'abord été menée dans le groupe non-centrosymétrique $Pna2_1$, par les méthodes directes, au moyen du programme MULTAN [10]. La plupart des atomes de la molécule qui constitue l'unité asymétrique, dans ce groupe $Pna2_1$, ont été localisés sur une synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de struc-

ture normalisés E de la série de phases donnant la meilleure "figure de mérite". Les atomes manquants ont été trouvés sur une synthèse de Fourier-différence.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [11]. Le schéma de pondération est celui de Ibers, basé sur les statistiques de comptage. Les facteurs de diffusion atomiques et les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale (pour l'atome de chrome) que nous avons utilisés sont décrits dans un précédent mémoire [12].

L'affinement des coordonnées des 18 atomes indépendants de la molécule, avec des facteurs d'agitation thermique isotropes, conduit, dans le groupe d'espace $Pna2_1$, à une valeur relativement élevée du facteur $R = \sum(|F_o| - K|F_c|) / \sum|F_o|$ de 0,124. Mais surtout, des corrélations très importantes apparaissent entre les coordonnées de certains atomes ; elles peuvent s'expliquer par la présence d'un pseudo-miroir parallèle au plan (a, b), passant par l'atome de chrome, un groupement CO du trépied, l'atome de carbone portant le substituant méthyle, et l'atome de carbone de ce dernier. Ces corrélations empêchent le processus normal de convergence de l'affinement, et l'ensemble des distances et angles de liaison est peu satisfaisant.

La prise en compte de ce miroir comme élément de symétrie véritable de la molécule se ramène au passage dans le groupe centrosymétrique correspondant $Pnam$. Les cinq atomes situés sur le miroir sont en position spéciale 4c (x, y, 1/4), et les autres atomes indépendants de l'unité asymétrique (un CO, trois atomes de carbone du cycle benzénique, l'atome de carbone portant le substituant OH et l'atome d'oxygène

de ce substituant) sont en position générale $8d(x, y, z)$. Les autres atomes de la molécule se trouvent dans la position équivalente $(x, y, 1/2 - z)$. Ceci implique que l'atome d'oxygène O(4) du radical hydroxy soit réparti statistiquement, avec un taux d'occupation égal à $1/2$, sur les deux sites symétriques équivalents liés à chacun des atomes de carbone en α du carbone portant le radical méthyle. Dans le groupe Pnam, l'affinement des coordonnées et des facteurs de température, d'abord isotropes, ensuite anisotropes, des douze atomes de l'unité asymétrique conduit à une valeur $R = 0,080$. Le facteur pondéré $R'' = \left[\frac{\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}$ est de 0,083.

A ce stade de l'affinement, nous avons recherché la position des atomes d'hydrogène sur une synthèse de Fourier-différence. Pour tous les atomes, à l'exception de l'atome d'hydrogène porté par l'oxygène O(4) de la fonction alcool, qui n'a pas pu être localisé, nous obtenons des pics positifs ($0,3 - 0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$). Nous avons donc introduit les sept atomes indépendants ainsi trouvés dans l'affinement ; deux d'entre eux sont situés sur le miroir à $z = 1/4$, l'atome d'hydrogène du carbone C(11) portant le groupement CH_3 , et l'un des atomes d'hydrogène du groupement méthyle. L'atome de carbone C(10) porte deux atomes d'hydrogène ; l'un d'entre eux se situe tout près de l'atome d'oxygène O(4) et a, comme ce dernier, un taux d'occupation de $1/2$ dans ce site, et également un taux d'occupation de $1/2$ dans le site symétrique situé en $(x, y, 1/2 - z)$. L'introduction des atomes d'hydrogène dans l'affinement, avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes de carbone porteurs, suivi d'un cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes des douze premiers atomes, abaisse

le facteur R de manière significative. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des sept atomes d'hydrogène conduit aux valeurs finales $R = 0,072$ et $R'' = 0,062$.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des douze premiers atomes sont donnés dans le tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. Le tableau 2 donne les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène, avec les facteurs de température isotropes des atomes de carbone porteurs. La numérotation des atomes a été harmonisée avec celle de l'isomère exo (cf. chapitre 1) et correspond à celle des figures 1 et 2, vues de la molécule suivant deux directions quasiment perpendiculaires, dessinées à l'aide du programme ORTEP [13]. Sur ces figures, ainsi que dans le tableau 3 qui regroupe les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques, les atomes primés sont ceux qui n'appartiennent pas à l'unité asymétrique, et qui se déduisent des atomes indépendants de même numéro par le plan de symétrie cristallographique. Dans la description de la structure, les valeurs moyennes que nous indiquerons pour les distances et les angles sont celles que l'on obtient avec les seules valeurs cristallographiquement indépendantes.

III. - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline et moléculaire de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo est en parfait accord avec le schéma (a) donné dans l'introduction, avec le groupement CH_3 situé du même côté que le greffon $Cr(CO)_3$ relativement au plan du ligande organique. L'atome d'oxygène du radical OH se trouve

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme :

$$\exp \left[- (h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2 h k \beta_{12} + 2 h l \beta_{13} + 2 k l \beta_{23}) \right]$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	571,8 (0,4)	4270 (1)	2500 *	22,4 (0,2)	151 (2)	76,3 (0,7)	0,6 (0,7)	0 *	0 *
C(1)	-292 (3)	5799 (9)	2500 *	29 (2)	184 (13)	155 (7)	8 (5)	0 *	0 *
C(2)	957 (2)	5962 (6)	1296 (4)	30 (1)	181 (9)	87 (3)	1 (3)	0 (2)	21 (5)
C(4)	618 (2)	1682 (6)	1168 (4)	40 (1)	195 (10)	96 (4)	-15 (4)	1 (2)	-49 (6)
C(5)	1307 (2)	1734 (5)	1846 (4)	28 (1)	157 (8)	130 (4)	0 (3)	11 (2)	-38 (5)
C(9)	-49 (2)	1566 (6)	1832 (3)	28 (1)	191 (10)	116 (4)	-21 (3)	-7 (2)	-26 (5)
C(10)	2098 (3)	1695 (8)	1353 (5)	30 (2)	280 (15)	224 (6)	5 (5)	28 (3)	-115 (8)
C(11)	2581 (4)	2272 (11)	2500 *	20 (3)	266 (22)	238 (8)	25 (6)	0 *	0 *
C(13)	2803 (4)	4511 (11)	2500 *	26 (3)	350 (22)	195 (8)	-20 (7)	0 *	0 *
O(1)	-831 (2)	6749 (8)	2500 *	33 (2)	312 (14)	325 (10)	41 (4)	0 *	0 *
O(2)	1211 (2)	7019 (5)	531 (3)	53 (1)	310 (9)	128 (3)	-14 (3)	12 (2)	75 (5)
O(4)	2236 (3)	2668 (10)	412 (6)	43 (2)	523 (19)	98 (7)	-4 (6)	38 (4)	-20 (11)

* Ces valeurs sont fixées par la symétrie

TABLEAU II

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE
ISOTROPES DES ATOMES D'HYDROGENE.

	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
H(4)	627 (21)	1728 (69)	268 (37)	4,3
H(9)	-508 (21)	1651 (66)	1396 (39)	4,0
H(101)	2215 (53)	2797 (155)	591 (89)	6,3
H(102)	2182 (26)	290 (79)	1108 (46)	6,3
H(11)	3009 (38)	1622 (110)	2500 *	5,9
H(131)	2218 (37)	5192 (104)	2500 *	6,1
H(132)	3100 (24)	4895 (70)	1711 (39)	6,1

* Ces valeurs sont fixées par la symétrie.

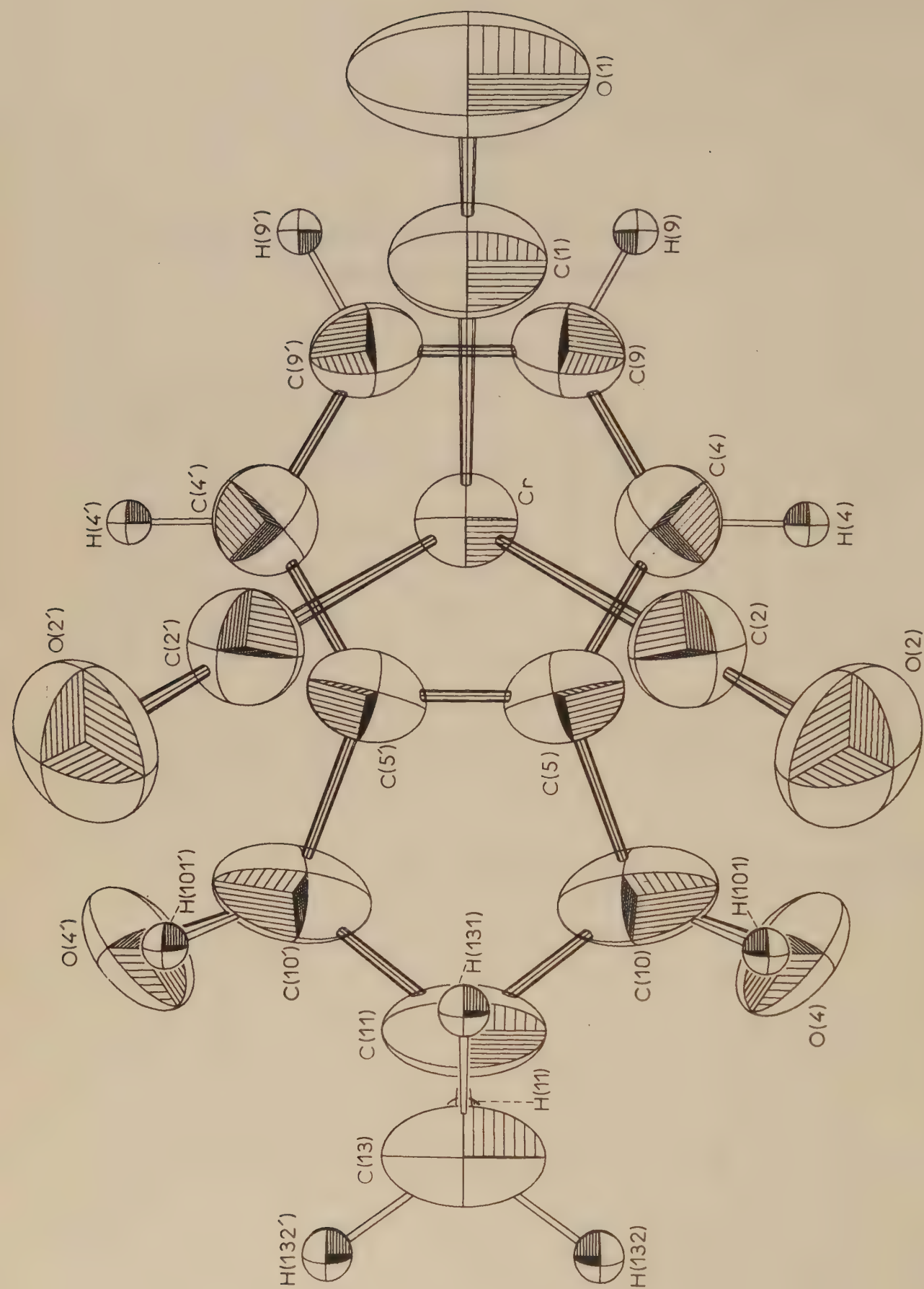


Fig. 1 - Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo perpendiculairement au plan du cycle benzénique.

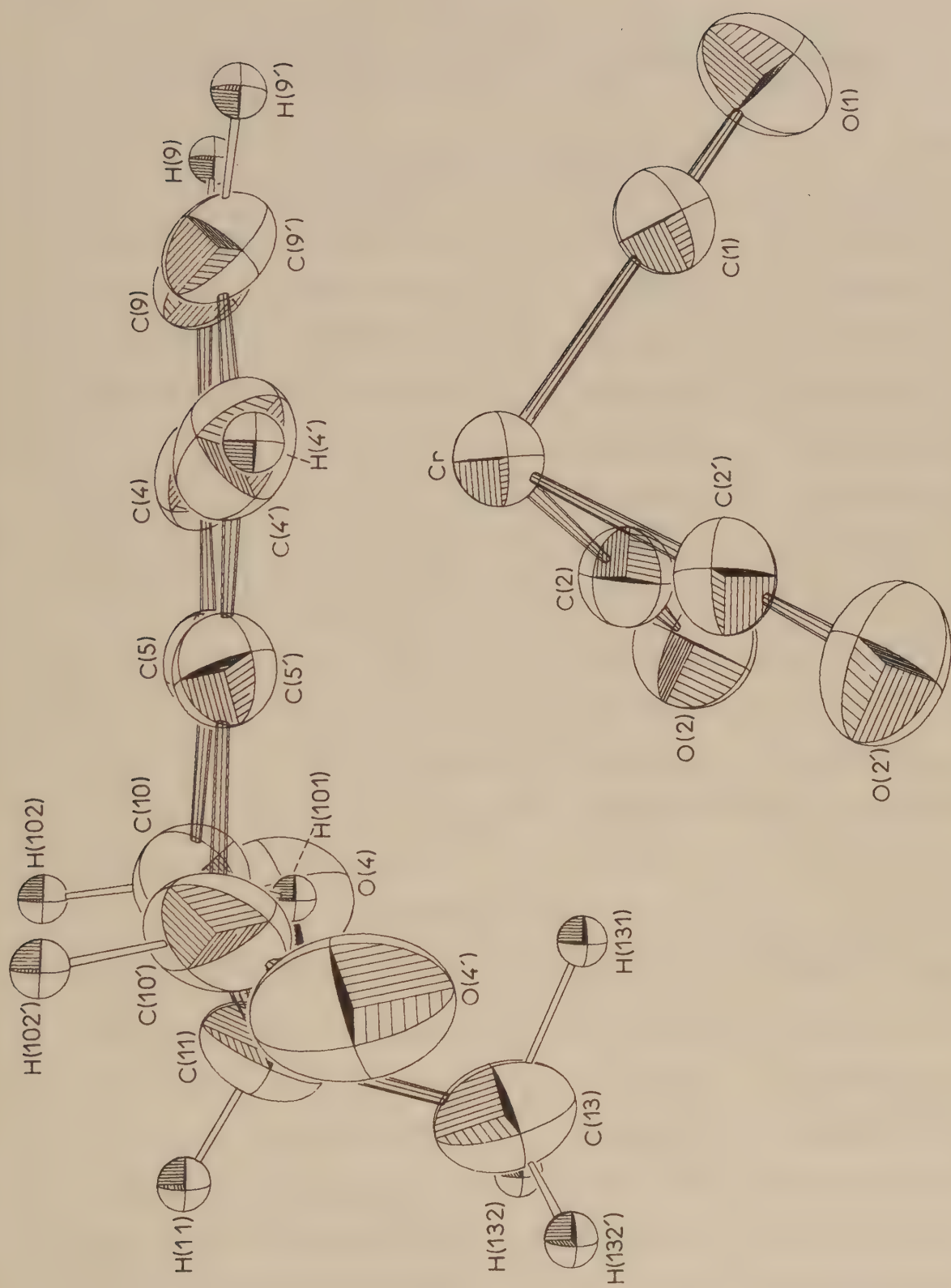


Fig. 2 - Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo suivant une direction parallèle au plan du cycle benzénique.

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES

a) Distances interatomiques (Å)

Cr-C(1)	1,842 (5)	C(5)-C(10)	1,506 (6)
Cr-C(2)	1,828 (3)	C(10)-C(11)	1,539 (6)
C(1)-O(1)	1,146 (7)	C(10)-O(4)	1,211 (8)
C(2)-O(2)	1,162 (4)	C(11)-C(13)	1,526 (10)
Cr-C(4)	2,215 (4)	C(4)-H(4)	0,95 (4)
Cr-C(5)	2,234 (3)	C(9)-H(9)	0,94 (4)
Cr-C(9)	2,214 (3)	C(10)-H(101)	1,11 (10)
C(4)-C(5)	1,425 (5)	C(10)-H(102)	0,97 (5)
C(5)-C(5')	1,388 (5)	C(11)-H(11)	0,88 (7)
C(9)-C(9')	1,418 (5)	C(13)-H(131)	1,14 (7)
C(9)-C(4)	1,385 (5)	C(13)-H(132)	1,02 (4)

b) Angles de liaison (°)

Cr-C(1)-O(1)	179,9 (0,3)	C(5)-C(10)-C(11)	104,2 (0,4)
Cr-C(2)-O(2)	179,0 (0,3)	C(10)-C(11)-C(10')	104,6 (0,4)
C(1)-Cr-C(2)	88,9 (0,2)	C(10)-C(5)-C(5')	110,3 (0,4)
C(2)-Cr-C(2')	88,6 (0,2)	C(4)-C(5)-C(10)	129,3 (0,4)
C(9)-C(4)-C(5)	119,1 (0,2)	C(5)-C(10)-O(4)	117,9 (0,4)
C(4)-C(5)-C(5')	120,3 (0,3)	C(11)-C(10)-O(4)	114,0 (0,4)
C(4)-C(9)-C(9')	120,6 (0,3)	C(10)-C(11)-C(13)	112,6 (0,3)

également du même côté que le trépied.

Ce dernier est lié au cycle benzénique du ligande organique, de la même manière que celle que l'on trouve dans le benchrotrène et dans ses dérivés substitués. Du fait de la présence du plan de symétrie intramoléculaire, le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est en position parfaitement décalée par rapport au cycle benzénique, comme le montre la figure 1. Les valeurs moyennes des distances et angles des deux groupements carbonyles cristallographiquement indépendants sont respectivement de 1,835 (4) Å pour les liaisons $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})$, de 1,154 (5) Å pour les liaisons $\text{C}-\text{O}$, et de 179,5 (0,3)° pour les angles $\text{Cr}-\text{C}-\text{O}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs correspondantes trouvées dans le benchrotrène [14] et dans ses dérivés substitués [5]. La moyenne des distances $\text{Cr}-\text{C}(\text{cycle})$ est de 2,221 (3) Å, et celle des distances $\text{C}-\text{C}$ du cycle benzénique de 1,404 (5) Å. Ces valeurs sont également en bon accord avec celles du benchrotrène et de ses dérivés. Il en est de même pour la distance $\text{Cr}-\text{cycle}$ (environ 1,72 Å). Le calcul du plan moyen du cycle benzénique, comme celui des autres plans moyens de la molécule définis par des atomes non indépendants, n'a pas pu être effectué de manière rigoureuse, c'est-à-dire en tenant compte des contraintes qu'impose la présence du plan de symétrie intramoléculaire. Les valeurs trouvées pour les écarts des atomes à ces plans moyens ne sont donc qu'approximatives. La valeur moyenne des angles du cycle est exactement de 120,0 (0,3)°.

En ce qui concerne le cycle pentacarboné, la moyenne des liaisons simples $\text{C}-\text{C}$ est de 1,523 (6) Å. Les angles sont compris entre 104,2 et 110,3°, avec une valeur moyenne de 106,4 (0,4)° (pour les trois angles cristallographiquement indépendants), significativement inférieure à la

valeur de 108° d'un pentagone plan et régulier. L'angle adjacent au cycle benzénique est nettement supérieur aux deux autres ($110,3^\circ$ contre une moyenne de $104,4^\circ$). Pour ce cycle également, nous n'avons pas pu faire un calcul rigoureux de plans moyens mettant en évidence sa non-planéité. Un calcul approché permet cependant de voir que l'atome de carbone C(11) (porteur du groupement CH_3) s'écarte d'environ $0,41 \text{ \AA}$ du plan moyen des quatre autres atomes de carbone, C(5), C(5'), C(10) et C(10'), du côté du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ceci est nettement visible sur la figure 2. Quant à l'atome de carbone méthylrique C(13), il s'écarte très nettement de ce même plan moyen, d'environ $1,92 \text{ \AA}$, également du côté du trépied. L'atome d'oxygène O(4) du groupement hydroxy est lui aussi situé du côté du trépied, à environ $0,66 \text{ \AA}$ du plan moyen des atomes C(5), C(5'), C(10) et C(10'). L'angle de torsion du cycle pentacarboné (environ 26°), défini par l'angle entre le plan moyen des quatre atomes indiqués ci-dessus et le plan moyen des trois atomes C(10), C(10') et C(11), est moins important que dans l'isomère exo ($33,7^\circ$).

La longueur de la liaison C(11)-C(13), $1,526 (10) \text{ \AA}$, est parfaitement normale pour une liaison simple C-C. Quant à la liaison C(10)-O(4), sa faible longueur ($1,211 (8) \text{ \AA}$) provient du fait que l'atome d'oxygène O(4) a un taux d'occupation de $1/2$; elle ne peut, par conséquent, pas être comparée à la valeur correspondante trouvée dans l'isomère exo ($1,421 (6) \text{ \AA}$), valeur normale pour une liaison C-O-H.

Les distances C-H présentent une dispersion assez importante, mais compatible avec les résultats obtenus à partir des données de diffraction des rayons X [15]. La valeur moyenne est de $1,00 (6) \text{ \AA}$.

L'empilement des quatre molécules de $\text{C}_{13}\text{O}_4\text{H}_{12}\text{Cr}$ endo dans la

maille élémentaire est représenté sur la figure 3. Il correspond à des interactions normales de van der Waals. Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le tableau 4 ; on n'y relève pas d'interactions aussi fortes que celles trouvées dans l'isomère exo.

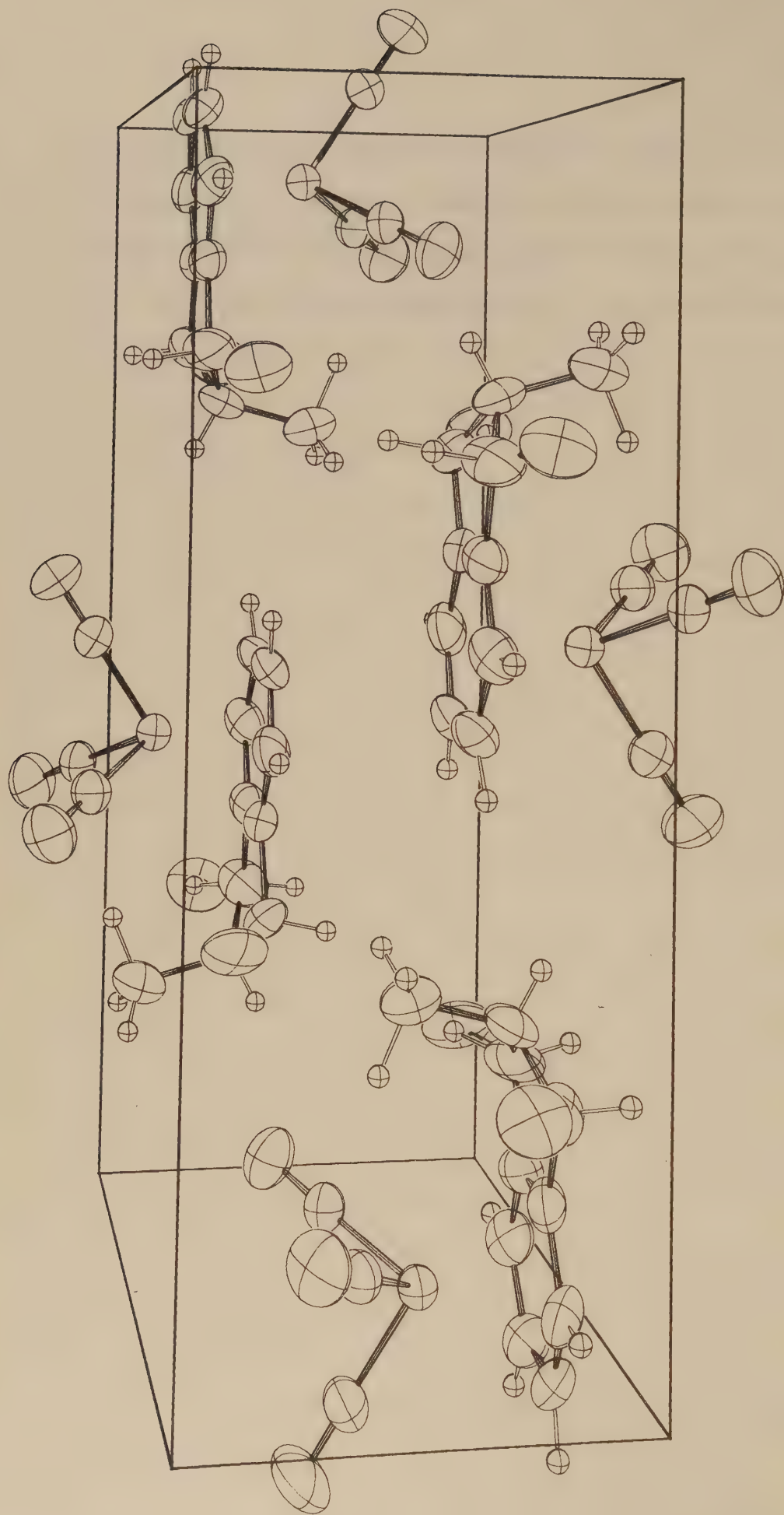


Fig. 3 - Empilement moléculaire de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo.

TABLEAU IV

DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES
RELATIVEMENT A LA MOLECULE I (x, y, z).

O(1)...C(13 ^{IX})	3,47	O(4)...H(102 ^{VI})	2,58
C(2)...O(4 ^{VI})	2,98	O(4)...H(132 ^{VII})	2,96
O(2)...C(4 ^{III})	3,32	C(1)...C(9 ^{II})	3,89
O(2)...C(5 ^{III})	3,41	C(2)...C(4 ^{II})	3,82
O(2)...C(9 ^V)	3,38	C(2)...C(5 ^{II})	3,90
O(2)...H(9 ^V)	2,55	C(2)...H(9 ^V)	3,36
O(2)...H(102 ^{II})	2,83	C(9)...H(4 ^{IV})	3,28
O(4)...C(10 ^{VII})	3,46	C(13)...H(9 ^{VIII})	3,32

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes :

II x , y + 1, z

III x , y - 1, z

IV $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$

V $\bar{x}$, $\bar{y} + 1$, $\bar{z}$

VI $\bar{x} + \frac{1}{2}$, y + $\frac{1}{2}$, $\bar{z}$

VII $\bar{x} + \frac{1}{2}$, y - $\frac{1}{2}$, $\bar{z}$

VIII x + $\frac{1}{2}$, $\bar{y} + \frac{1}{2}$, z

IX x + $\frac{1}{2}$, $\bar{y} + \frac{3}{2}$, z

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS STRUCTURAUX OBTENUS POUR LES DEUX ISOMERES DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICARBONYLE

Dans les deux précédents chapitres, nous avons décrit de manière classique les structures cristallines et moléculaires des isomères endo et exo du méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyle. Nous allons, dans ce troisième chapitre, comparer les résultats obtenus, dans un double but :

1) étudier l'influence de l'orientation, différente dans les deux isomères, du groupement méthyle sur la conformation moléculaire, tant au niveau du ligande qu'à celui du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

2) essayer de confirmer ou d'infirmer les hypothèses relatives au mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools, notamment celles émises par Caro et Jaouen [8], [9], [16].

Les deux points ci-dessus étant relativement liés, nous commencerons par rappeler certains résultats relatifs au mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools, et les interprétations qui en ont été déduites.

I. - MECANISME DE REDUCTION DES CETONES CYCLIQUES EN ALCOOLS

Le mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools, sous l'action de réactifs nucléophiles tels que NaBH_4 , problème important en Chimie Organique, a été largement étudié ces dernières années. La question la plus controversée concerne la position de l'état de transition sur le chemin réactionnel. Certains auteurs, d'après des résultats stéréochimiques, le situent près des réactifs ; d'autres, d'après des résultats cinétiques, le situent au voisinage des produits finaux. D'après Geneste, Lamaty et Roque [17], la géométrie de l'état de transition dépend du nucléophile, et peut-être aussi de la cétone. Mais l'influence du substrat n'avait pas pu être démontrée, sans doute parce que les modèles considérés étaient inadéquats.

Récemment, Caro et Jaouen ont repris l'étude de ces problèmes de mécanisme de réduction en utilisant des indanones complexées par $\text{Cr}(\text{CO})_3$, avec des substituants alcoylés R en endo ou en exo. L'introduction du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ présentait un intérêt évident, puisqu'il possède la propriété remarquable d'induire totalement le sens de l'attaque de l'hydrure. Celle-ci est stéréospécifique, et se fait dans tous les cas sur la face opposée au trépied. Ceci permet, par conséquent, de mesurer les vitesses absolues d'attaque sur une face de la molécule, et d'étudier ainsi l'influ-

ence du substrat sur la position de l'état de transition (notons que dans cette étude, les structures endo ou exo des cétones complexées sont déterminées aisément par RMN, et que la décomplexation des alcools formés se fait aisément à la lumière solaire et à l'air).

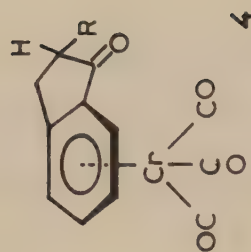
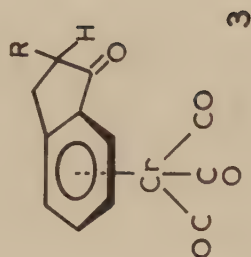
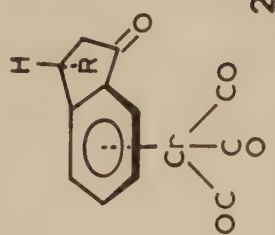
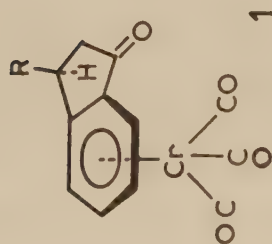
Nous rappelons dans le tableau I les résultats des mesures cinétiques effectuées par Caro et Jaouen sur un ensemble d'indanones chrome tricarbonyl α et β substituées, endo ou exo [8], [9], [16]. L'étude de ce tableau appelle les résultats suivants :

a) en ce qui concerne les cétones β -alcoylées, on remarque pour les cétones endo (2a, 2b, 2c) une stabilité de ΔH^* et de ΔS^* (ainsi que, de manière moins nette, de la vitesse de réaction), quel que soit le substituant R, alors que dans le cas des cétones exo (1a, 1b, 1c), ces trois valeurs décroissent en fonction de l'encombrement stérique croissant de R. Nous ne nous attarderons pas sur le cas de ces cétones β -alcoylées, puisque nous ne les avons pas étudiées structuralement. Disons simplement que, si l'on admet la planéité du cycle indanone (ou au minimum sa non-déformation en fonction du substituant R), et comme l'attaque du réactif se fait en trans du greffon, les résultats relatifs aux cétones β -alcoylées endo sont parfaitement explicables par un état de transition proche des produits, ainsi que le montrent Caro et Jaouen. Pour les cétones exo, ils concluent à une position de l'état de transition se déplaçant progressivement vers les réactifs en fonction de l'encombrement stérique croissant du substituant R.

b) le cas des cétones α -alcoylées, auquel se rattachent les deux isomères dont nous avons déterminé la structure, est plus délicat à traiter, car le mécanisme doit tenir compte des perturbations engendrées par la présence du substituant en α sur la conformation du cycle pentacar-

TABLEAU I

RESULTATS DES MESURES CINETIQUES DE CARO ET JAQUEN [8], [9], [16].



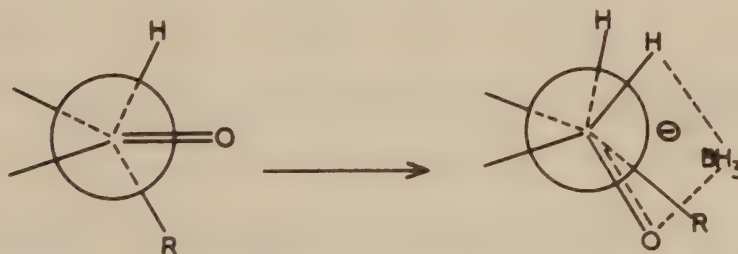
Cétone	Substituant R	$K \times 10^5$ $\text{mole}^{-1} \text{ seconde}^{-1}$ $t = 22^\circ\text{C}$	ΔS^* u.e	ΔH^* Kcal/mole	ΔG^* Kcal/mole/°
1a	CH ₃	7064	-25	11,12	18,57
1b	C ₂ H ₅	5732	-34	8,79	18,92
1c	CH(CH ₃) ₂	1332	-43	6,99	19,80
2a	CH ₃	29600	-32	8,43	17,96
2b	C ₂ H ₅	26000	-31	8,79	18,03
2c	CH(CH ₃) ₂	34132	-31	8,61	17,85
3a	CH ₃	6800	-32	9,15	18,68
3b	C ₂ H ₅	6400	-30	10,22	19,16
3c	CH(CH ₃) ₂	1264	-46	6,1	19,8
4a	CH ₃	5728	-34	8,79	18,92
4b	C ₂ H ₅	3364	-25	12,02	19,47
4c	CH(CH ₃) ₂	932	-20	13,81	19,77

boné et sur celle du trépied, notamment dans les alcools. On constate pour ces cétones α -alcoylées, qu'elles soient exo (3a, 3b, 3c) ou endo (4a, 4b, 4c), qu'il n'y a plus invariance des résultats cinétiques en fonction de R. Il faut également remarquer que pour un même substituant, les valeurs obtenues pour les vitesses de réaction sont systématiquement plus faibles pour les cétones endo que pour les cétones exo.

La variation des résultats relatifs aux cétones endo avec le substituant R exclut un état de transition proche des réactifs, puisque la face d'attaque présentée à l'approche de l'hydrure est quasi-identique dans tous les cas, à condition toutefois que le cycle indanone ne soit pas modifié par le substituant R. Il semble donc logique d'envisager un état de transition proche des produits. Pour les cétones exo, l'état de transition serait également proche des produits pour $R = CH_3$, mais se déplacerait vers les réactifs lorsque l'encombrement stérique de R augmente.

Les schémas suivants illustrent la géométrie de l'état de transition proposée par Caro et Jaouen dans les deux cas :

- cétones endo



Ce schéma implique le passage par une position d'éclipse entre les deux liaisons C-H et entre les liaisons $C_1-\ddot{O}-$ et C_2-R ; "l'énergie d'éclipse" augmenterait avec l'encombrement du substituant R, ce qui

expliquerait la décroissance observée pour la vitesse.

- cétone exo (pour $R = CH_3$)



Ce schéma implique un glissement du méthyle en position pseudo-équatoriale ; de ce fait, il n'y a jamais éclipse totale des liaisons C_1-H et C_2-CH_3 d'une part, C_1-O et C_2-H d'autre part. Ceci expliquerait pourquoi la réduction du complexe exo s'effectue plus rapidement que celle du complexe endo correspondant qui présente pourtant une face d'attaque moins encombrée.

L'étude structurale des produits de la réaction, c'est-à-dire des alcools, pouvait permettre de confirmer ces schémas, notamment par la connaissance exacte des positions relatives des substituants et des déformations du cycle pentacarboné dans les deux isomères.

II. - ETUDE COMPARATIVE DES STRUCTURES DES DEUX ISOMERES

1.- Le trépied $Cr(CO)_3$ et ses interactions avec les substituants.

Les distances et angles de liaison du trépied $Cr(CO)_3$, ainsi que les distances du chrome au cycle benzénique, sont identiques dans les deux isomères, et par conséquent, le changement d'orientation du

substituant CH_3 ne modifie pas la géométrie du trépied. Il n'en est pas de même pour son orientation, légèrement différente dans les deux isomères. Dans l'isomère endo, la conformation du trépied est strictement décalée par rapport au cycle benzénique, ainsi que l'impose le plan de symétrie cristallographique intramoléculaire. Cette conformation décalée est celle que l'on trouve dans le benchrotrène [14]. Dans l'isomère exo, par contre, la conformation est intermédiaire entre décalée et éclipsée, mais cependant beaucoup plus proche de la conformation décalée.

Le deuxième point important au niveau du trépied est celui de son interaction éventuelle avec le substituant OH. En effet, en Infra-Rouge, tous les indanols chrome tricarbonyle (dont la fonction alcool est en endo) présentent deux bandes d'absorption aux environs de 3600 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence O-H, et dont l'une correspondrait au groupement O-H libre, et l'autre à une liaison hydrogène intramoléculaire entre OH et le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [18]. La liaison d'un hydrogène avec le métal est, a priori, peu probable, puisque les études réalisées par Saillard au Laboratoire montrent que le chrome porte une charge faiblement positive, à la limite presque nulle, dans les dérivés benchrotréniques. Il est donc plus logique d'envisager que cette liaison hydrogène s'effectue avec les groupements carbonyles chargés négativement.

L'examen des distances intramoléculaires chrome...oxygène O(4) montre qu'elles sont égales à $3,85 \text{ \AA}$ dans les deux isomères, ce qui vérifie bien les conclusions ci-dessus. Quant aux distances intramoléculaires les plus courtes entre l'oxygène O(4) de la fonction alcool et les oxygènes des groupements carbonyles, elles sont de $3,32 \text{ \AA}$ pour l'isomère exo, et de $3,40 \text{ \AA}$ pour l'isomère endo (à noter que cette dernière valeur fait intervenir l'atome d'oxygène O(4) cristallographiquement désordonné,

et ne correspond donc pas à la distance réelle). Ces distances relativement longues ne semblent guère compatibles avec une liaison hydrogène intramoléculaire, d'autant plus que l'atome d'hydrogène de la fonction alcool que nous avons localisé dans l'isomère exo (avec toutes les réserves d'une détermination faite aux rayons X) est nettement en dehors de la direction oxygène-oxygène.

Ainsi, cette liaison hydrogène ne se retrouve pas à l'état solide, pas plus qu'elle ne se retrouve dans d'autres dérivés benchrotréniques avec une fonction alcool en endo [5] qui présentent pourtant en solution une double bande aux environs de 3600 cm^{-1} . Il semble curieux que lors de la cristallisation, la molécule stabilisée ne soit pas celle qui présente la liaison hydrogène intramoléculaire, qui cependant est la forme prépondérante en solution si l'on se base sur l'intensité des deux bandes. Nous ne discuterons pas plus à fond ce problème, que nous comptons reprendre ultérieurement, l'explication des deux bandes Infra-Rouge en solution étant peut-être erronée.

En tout état de cause, il semble bien que, sur le plan énergétique, l'interaction greffon-substituants soit peu importante, et qu'il ne soit pas utile de la prendre en compte dans l'étude du mécanisme de la réduction.

2.- Le ligande organique

Les résultats fournis par les déterminations structurales sont, en ce qui concerne la conformation du ligande organique, fondamentaux, puisqu'ils devraient nous permettre de confirmer ou d'infirmer les hypothèses relatives au mécanisme de la réduction proposées précédemment.

Pour les deux isomères, le cycle pentacarboné s'écarte nettement de la planéité. La déformation est plus importante pour l'isomère exo (angle de torsion de $33,7^\circ$ dans la direction du trépied) que pour l'isomère endo (angle de torsion de 26° , également dans la direction du trépied). Dans les deux cas, c'est l'atome de carbone porteur du radical méthyle qui s'écarte du plan moyen des huit autres atomes de carbone du ligande (à peu près coplanaires), et qui provoque la déformation du cycle alicyclique. Dans les deux isomères, les distances et les angles des deux cycles sont quasiment identiques.

En ce qui concerne les substituants, le radical OH se situe, dans les deux isomères, en cis du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ relativement au plan du ligande. Quant au radical CH_3 , alors qu'il s'écarte très nettement du plan moyen du ligande dans l'isomère endo (de presque $2 \text{ \AA}$, du côté du trépied), il se trouve, par contre, pratiquement dans le plan moyen du cycle benzénique dans l'isomère exo, mais toutefois du côté opposé au trépied relativement au cycle pentacarboné.

Ainsi, dans le cas de l'isomère exo, le groupement méthyle se trouve bien en position pseudo-équatoriale, ainsi que l'avaient prévu Caro et Jaouen dans leur étude du mécanisme de réduction des cétones α -alcoylées exo. Comme le montre la figure 1 (projection de Newman suivant la liaison C(11)-C(10)), il n'y a pas d'éclipse des liaisons des carbones portant les deux substituants. On retrouve bien le schéma réactionnel donné précédemment.

Dans le cas de l'isomère endo, par contre, la projection de Newman suivant la liaison C(10)-C(11), donnée sur la figure 2, ne s'accorde plus au schéma réactionnel que nous avons donné précédemment. Il montre que la liaison C(11)-C(13) se situe nettement au-dessous de la liaison

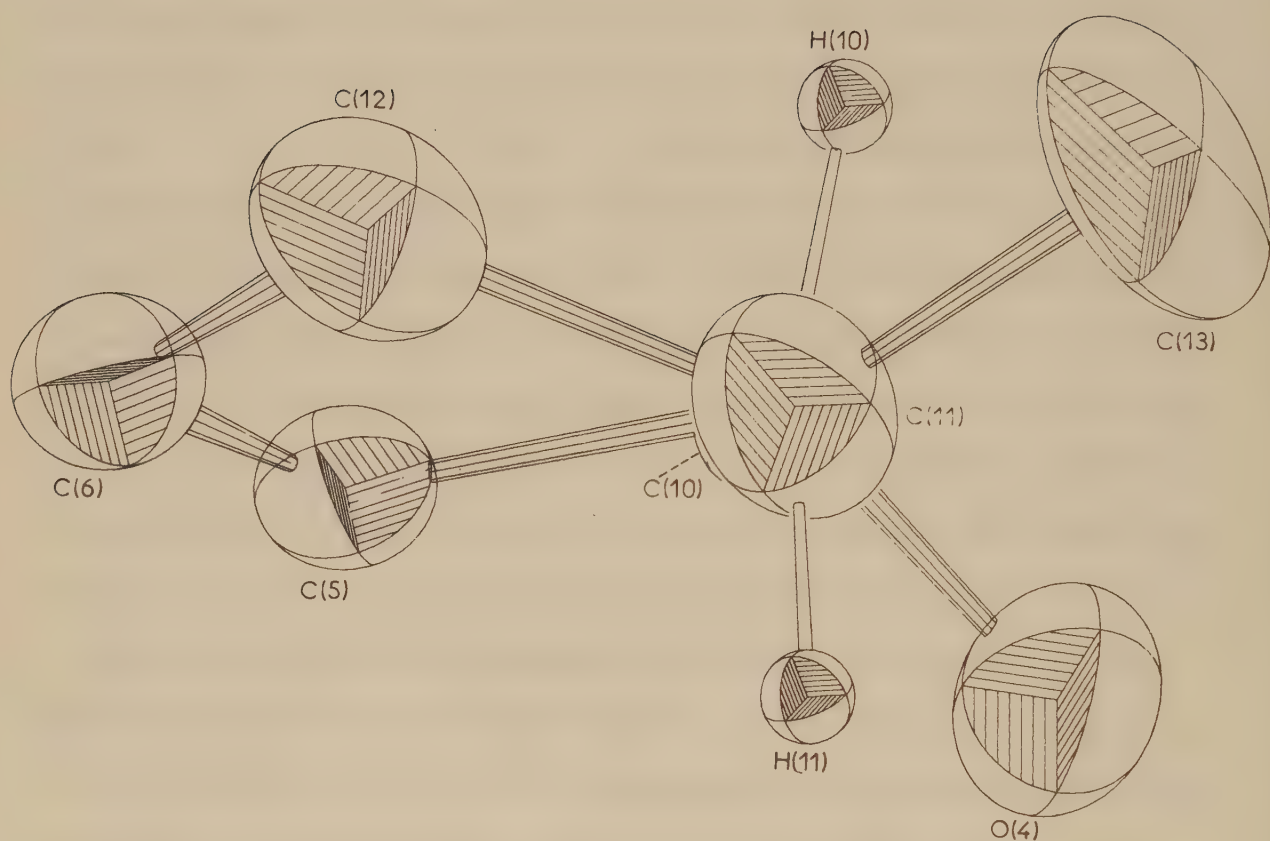


Fig. 1 - Projection de Newman suivant la liaison C(11)-C(10) dans $C_{13}O_4H_{12}Cr$ exo.

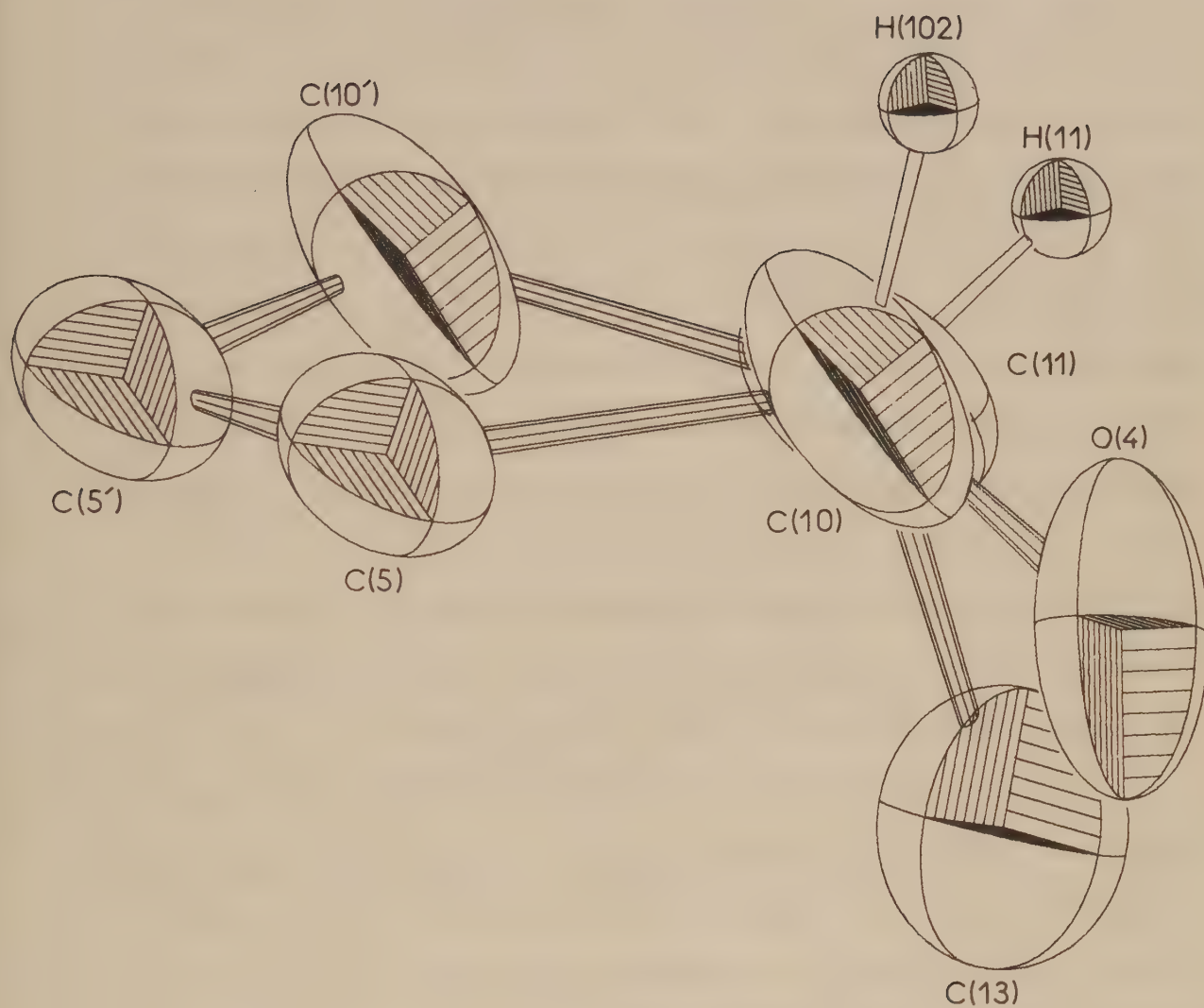


Fig. 2 - Projection de Newman suivant la liaison C(10)-C(11)

dans $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo.

C(10)-O(4), et non au-dessus (avec CH₃ en position pseudo-équatoriale), comme le supposaient Caro et Jaouen. Il ne peut donc pas y avoir croisement de ces liaisons, avec une position d'éclipse parfaite. La différence de vitesse observée entre les cétones α-méthylées exo et endo, que Caro et Jaouen expliquaient par une "énergie d'éclipse" des liaisons des carbones portant les substituants, dans l'isomère endo, résulterait plutôt, selon nous, d'une "énergie d'interaction" entre ces substituants OH et CH₃. Cette énergie est certainement très faible dans l'isomère exo (où la distance O(4)...C(13) est de 3,21 Å), alors qu'elle est nettement plus importante dans l'isomère endo (la distance O(4)...C(13) y est de 2,72 Å avec, comme nous l'avons signalé, une position inexacte pour O(4), mais l'étude du modèle montre que cette distance serait quasiment la même avec O(4) dans sa position véritable). Il resterait à vérifier, par la détermination structurale d'un autre complexe endo, avec un groupement R plus encombrant, si cette interaction y est plus forte, pour rendre compte de la décroissance observée pour la vitesse lorsque l'encombrement de R augmente.

Ainsi, en conclusion, notre étude structurale des alcools, produits de la réduction des cétones, dans le cas où R = CH₃, confirme bien l'hypothèse d'un état de transition proche des produits pour les deux isomères ; la décroissance des vitesses observée pour les cétones endo (ainsi que l'attaque plus rapide des cétones exo) s'interprète par une énergie d'interaction entre le groupement OH et le groupement CH₃, énergie absolument négligeable dans les composés exo.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAILLARD J.Y., Thèse de 3ème cycle, Rennes, (1972).
- [2] SAILLARD J.Y., GRANDJEAN D., CHOPLIN F. et KAUFMANN G., J. Mol. Struct., 23 (1974), 363.
- [3] SAILLARD J.Y. et GRANDJEAN D., Acta Cryst., soumis à publication.
- [4] SAILLARD J.Y., LE BORGNE G. et GRANDJEAN D., J. Organometal. Chem., 94 (1975), 409.
- [5] DUSAUSOY Y., Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy I, (1972).
- [6] LE MARQUILLE J.Y., Thèse de 3ème cycle, Rennes, (1972).
- [7] CARD B. et JAOUEN G., Tetrahedron Lett., (1974), 1229.
- [8] CARD B. et JAOUEN G., Tetrahedron Lett., (1974), 2061.
- [9] CARD B. et JAOUEN G., Tetrahedron Lett., (1974), 3539.
- [10] GERMAIN G., MAIN P. et WOOLFSON M.M., Acta Cryst., Sect. A, 27 (1971), 368.
- [11] PREWITT C.T., Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, (1966).
- [12] LE BORGNE G. et GRANDJEAN D., Acta Cryst., Sect. B, 29 (1973), 1040.
- [13] JOHNSON C.K., ORTEP, Report ORNL-3794, Oak-Ridge National Laboratory, Tennessee, (1965).

- [14] REIS G. et FONTAS P., *Acta Cryst., Sect. B*, 29 (1973), 2515.
- [15] CHURCHILL M.R., *Inorg. Chem.*, 12 (1973), 1213.
- [16] CARD B., Thèse de 3ème cycle, Rennes, (1973).
- [17] SEVESTRE P., LAMATY G. et ROQUE J.P., *Tetrahedron Lett.*, (1970), 5007.
- [18] JACKSON W.R. et Mc MILLAN C.H., *J. Chem. Soc.*, B (1969), 1170.

- CONCLUSION -

Nous allons rappeler brièvement les résultats les plus intéressants auxquels les deux études distinctes qui constituent notre travail ont permis d'aboutir.

Dans la première partie, consacrée à des dérivés polynucléaires (essentiellement binucléaires) du fer carbonyle comportant une liaison métal-métal doublement pontée, soit de manière symétrique par deux ligandes identiques, soit de manière mixte par deux ligandes de nature différente, les structures cristallines de quatre dérivés ont été déterminées :

-1'o-aminothiophénol difer hexacarbonyle, $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$, que nous avons préparé en suivant la méthode décrite dans la littérature, est le premier dérivé du fer carbonyle avec un groupement ponteur mixte Fe_2NS dont la structure ait été déterminée. Ses caractéristiques géomé-

triques sont tout-à-fait comparables à celles des dérivés correspondants à groupement ponteur symétrique Fe_2S_2 et Fe_2N_2 ; la liaison Fe-Fe a une longueur égale à celle de la série symétrique Fe_2N_2 .

- le dérivé tétranucléaire $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_6\text{Fe}_2-\mu_4\text{S}-\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$, composé nouveau que nous avons préparé par action de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur la 2-mercaptopyridine, et caractérisé notamment par spectrographie de masse, présente deux liaisons fer-fer pontées de manière différente, l'une symétrique de type Fe_2S_2 , l'autre mixte de type Fe_2SX (X étant constitué par une liaison C-N d'un cycle pyridine) ; de plus, la molécule comporte un atome de soufre tétracoordiné aux quatre atomes de fer.

- le dithiényl-2,2' difer hexacarbonyle, $(\text{SC}_4\text{H}_3)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, que nous avons préparé d'après la littérature, comporte un groupement ponteur mixte de type Fe_2SX (X étant constitué par une liaison C-C d'un métallocycle résultant de l'inclusion d'un atome de fer dans un des cycles thiophène du ligande réactionnel). Ce métallocycle présente un angle de torsion important par rapport au plan du second cycle thiophène qui, quant à lui, n'est pas directement complexé par les groupements $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

- le dérivé $[(\mu\text{-SCH}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$, préparé au Laboratoire de Chimie de Coordination du Professeur Poilblanc, à Toulouse, comporte un groupement ponteur symétrique Fe_2S_2 . Les groupements méthyle des ligandes ponteurs SCH_3 sont en disposition syn, et les deux ligandes $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, substitués en position axiale sur chaque atome de fer, sont disposés en trans par rapport à la liaison fer-fer. L'influence du remplacement d'un CO dans chaque trépied par le ligande phosphine n'affecte pas les caractéristiques géométriques du groupement ponteur Fe_2S_2 , ce qui montre nettement que ce sont essentiellement les propriétés des atomes du groupement ponteur eux-mêmes qui déterminent la géométrie de celui-ci.

L'étude comparative des résultats de ces structures et de celles de dérivés de même type relevés dans la littérature nous a permis d'interpréter les variations observées dans la longueur de la liaison fer-fer, et ceci de manière générale, aussi bien pour les ponts symétriques que pour les ponts mixtes. Nous avons utilisé pour la description de la liaison métal-métal un modèle simple d'orbitales moléculaires, appliqué jusqu'alors aux dérivés à ponts symétriques, et nous avons montré qu'il était également valable pour les dérivés à ponts mixtes.

Les courbes de corrélations tracées entre les différents paramètres structuraux du motif M_2XX' ont permis de montrer en effet que les variations de la liaison métal-métal ont une origine essentiellement électronique, les facteurs stériques étant négligeables. Les dérivés à ponts mixtes sont tout-à-fait comparables aux dérivés à ponts symétriques dont l'élément ponteur est l'élément le plus électronégatif dans le pont mixte.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons déterminé les structures cristallines de deux dérivés mononucléaires du chrome tricarbonyle, le méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyle exo, et son isomère endo. Ces deux dérivés entrent dans une série de composés du même type préparés et étudiés, d'un point de vue stéréochimique et cinétique, au Laboratoire de Chimie des Organométalliques de Rennes, par Caro et Jaouen. Notre étude structurale, entrant dans le cadre d'études de dérivés du chrome (0) menées au Laboratoire, était intéressante à un double titre : détermination de la géométrie de ces molécules, jusqu'alors non connue, et contribution au problème important du mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools.

Les points importants sur le plan structural sont les suivants : dans l'isomère exo, le groupement CH_3 , par suite d'une déformation importante du cycle pentacarboné en direction du trépied $Cr(CO)_3$, se trouve

en position pseudo-équatoriale dans le plan du cycle benzénique.

Dans l'isomère endo, par contre, il se trouve très nettement écarté de ce même plan (presque 2 Å), du même côté que le trépied. Le substituant OH est, quant à lui, situé du même côté que le trépied, dans les deux isomères. Les distances et angles de liaison, tant au niveau du ligande qu'au niveau du trépied, sont pratiquement identiques pour les deux isomères. La conformation du trépied, relativement au cycle benzénique, est pratiquement décalée dans l'isomère exo, et rigoureusement décalée dans l'isomère endo.

Nous avons ensuite relié ces résultats structuraux aux interprétations de Caro et Jaouen du mécanisme de la réduction des cétones cycliques en alcools, notamment quant à la position de l'état de transition sur le chemin réactionnel. Nos résultats confirment l'hypothèse d'un état de transition proche des produits pour ces deux isomères. Mais d'autre part, ils montrent que la décroissance des vitesses observées pour les cétones endo, lorsque l'encombrement du substituant R en α de la fonction OH augmente, et l'attaque plus rapide des cétones exo correspondantes, s'interprète essentiellement par une énergie d'interaction entre les deux substituants OH et CH₃, importante dans le dérivé endo, mais négligeable dans le dérivé exo.

VU :

Le Président de la Thèse

R. DABARD

VU :

Le Directeur de Thèse

D. GRANDJEAN

VU et APPROUVE

RENNES, 1e

Le Directeur de l'U.E.R.

J. MEINNEL

VU et PERMIS D'IMPRIMER

RENNES, 1e

Le Président de l'Université de RENNES

R. DABARD

